

Aproveitamento e valorização de resíduos provenientes da produção de Biodiesel

Patricia Pereira

Novembro 2010

A large, light gray decorative graphic consisting of three concentric circles with a right-pointing arrow in the center, positioned behind the text.

Orientador: Doutora Elisa Ramalho

Agradecimentos

Este trabalho é, de certo modo, o final da minha formação académica, onde foram avaliados os meus conhecimentos, as minhas competências e o modo de aplicação de todos estes factores. Apesar de este trabalho ter exigido um grande esforço da minha parte, o resultado não seria o mesmo sem a ajuda e a colaboração de algumas pessoas:

Agradeço em primeiro lugar à Doutora Elisa Ramalho que foi a orientadora deste trabalho, pela sua orientação, sugestões e conselhos que foram indispensáveis para a sua concretização e por toda a sua atenção e disponibilidade ao longo do tempo.

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, Professora Doutora Lúcia Vasconcelos do Instituto Superior de Engenharia do Porto de Tecnologia.

Ao Doutor Alfredo Crispim, pela sua disponibilidade e ajuda para qualquer situação de dúvida que possa ter surgido ao longo deste trabalho.

Aos Engenheiros do Laboratório de Tecnologia Química, Eng.Paula Capeto, Eng.Magda e Eng.Tomás.

Um agradecimento sincero e profundo aos meus pais, avós e tios pelo voto de confiança e apoio, não só durante este percurso académico mas sim durante toda a minha vida.

Às minhas colegas e amigas de laboratório, Idalina Bragança, Joana Costa e Joana Cruz por todo o apoio e ajuda em ultrapassar certos obstáculos ao longo do tempo.

Por fim, e não menos importantes, a todos os meus amigos com quem eu sempre contei ao longo deste percurso, para os bons e maus momentos.

Resumo

Com o desenvolvimento económico das últimas décadas, a gestão de recursos energéticos é um desafio que a sociedade moderna enfrenta. Assim, actualmente há a necessidade da procura de novas fontes de energia, fontes de energia renováveis. Sendo o biodiesel uma fonte de energia renovável, a sua crescente produção irá trazer um aumento da produção de resíduos, como o glicerol e ácidos gordos. É pois importante reduzir/valorizar estes resíduos de forma a impedir a sua acumulação ao longo do tempo. A valorização destes resíduos é o objectivo principal deste trabalho.

A primeira parte consistiu na esterificação de ácidos gordos livres com glicerol, na presença de um catalisador ácido, para a produção de monoglicerídeos. Foram utilizados diferentes tipos de matérias-primas: glicerol (76,3%) e resíduo de ácidos gordos (20,8%), fornecidos pela empresa SOCIPOLE SA, glicerol puro (92,2%) e ácido oleico puro (93,1%). Os catalisadores usados foram o cloreto de zinco comercial e o ácido p-toluenossulfónico comercial. Não foram efectuadas análises específicas aos monoglicerídeos, o produto foi caracterizado pelo índice de acidez. Aparentemente, a maior conversão de ácidos gordos foi obtida no ensaio de esterificação de ácidos gordos com glicerol, ambos da SOCIPOLE SA. No entanto, este não serviu como termo de comparação com os outros devido à formação de uma fase sólida (polímero). Relativamente aos outros ensaios, com razão molar glicerol/ácidos gordos de 1:3, o melhor resultado foi obtido na reacção de glicerol da SOCIPOLE SA com ácido oleico puro, na presença do catalisador ácido p-toluenossulfónico, à temperatura de 106,3°C e tempo de reacção de 4h30min, sendo a conversão final de ácido oleico 80,7%.

Na segunda parte foi feito o estudo da esterificação de ácidos gordos livres com metanol, na presença de ácido sulfúrico, para a produção de biodiesel utilizando ácidos gordos fornecidos pela empresa SOCIPOLE SA, ácidos gordos derivados dos sabões de um resíduo de glicerol fornecido pelo Laboratório de Tecnologia Química, Professora Doutora Lídia Vasconcelos do ISEP e ácidos gordos derivados dos sabões do glicerol bruto, fornecido pela empresa SOCIPOLE SA. Os ensaios foram efectuados a 65°C, com uma agitação de 120rpm e uma razão molar ácidos gordos/metanol de 1:3. Verificou-se que o índice de acidez do produto, depois de lavado e seco, diminuía com o tempo de reacção e na generalidade a percentagem de ésteres aumentava, observando-se que a partir das seis horas, a reacção se tornava muito lenta. O estudo da razão ácidos gordos/metanol, não permitiu tirar conclusões. O melhor resultado obtido correspondeu a um produto com 96,2% de ésteres metílicos e 8,54mg_{KOH}/g_{amostra} de índice de acidez, pelo que não pode ainda ser designado de biodiesel.

Palavras-chave: Ácidos gordos; Glicerol; Ácido Oleico; Esterificação.

Abstract

With the economic development of recent decades, the management of energy resources is a challenge that modern society faces. So, nowadays there is the necessity of searching new sources of energy, renewable energy sources. Biodiesel is a renewable energy source, its increased production will bring an increase production of waste, such as glycerol and fatty acids. It is therefore important to reduce / recover these wastes to prevent their accumulation over time. The recovery of this waste is the main aim of this work.

The first part consisted of esterification of free fatty acids with glycerol in the presence of an acid catalyst for the production of monoglycerides. Were used different types of materials: glycerol (76.3%) and residual fatty acids (20.8%), supplied by the company SOCIPOLE SA, pure glycerol (92.2%) and pure oleic acid (93.1 %). The catalysts used were commercial zinc chloride and p-toluenesulfonic acid commercial. No specific tests were made to the monoglycerides, the product was characterized by acid value. Apparently, the highest conversion of fatty acids was obtained in the trial of esterification of fatty acids with glycerol, both of SOCIPOLE SA. However, it has not served as a comparison with the other tests because the formation of a solid phase (polymer). For the others tests, the molar ratio glycerol/fatty acids to 1:3, the best result was obtained in the reaction of glycerol with oleic acid SOCIPOLE SA pure, in the presence of p-toluenesulfonic acid at a temperature of 106,3° C and reaction time of 4h30min, and the final conversion of oleic acid 80,7%.

In the second part was done the study of the esterification of free fatty acids with methanol in the presence of sulfuric acid to produce biodiesel using fatty acids provided by the company SOCIPOLE SA, fatty acid soaps derived from a residue of glycerol provided by the Laboratory Chemical Technology, Professor Lydia Vasconcelos ISEP fatty acids and soaps derived from crude glycerol, supplied by the company SOCIPOLE SA. The tests were conducted at 65 ° C with an agitation of 120rpm and a molar ratio fatty acid:methanol 1:3. It was found that the acid index of the product, after being washed and dried, decreased with reaction time and generally increased the percentage of esters, noting that as of six hours, the reaction became very slow. The study of the ratio fatty acid/methanol, failed to draw conclusions. The best result corresponded to a product with 96.15% of methyl esters and acid value of 8.54, so that can not even be called biodiesel.

Keywords: Fatty acids; Glycerol; Oleic acid; Esterification.

Índice

Capítulo 1	1
1. Introdução.....	1
1.1. Biodiesel.....	1
1.2. Glicerol	5
1.3. Ácidos Gordos.....	11
1.4. SOCIPOLE, S.A. – Sociedade Industrial de Perfumes, Óleos e Limpezas	14
Capítulo 2.....	15
2. Produção de monoglicerídeos	15
2.1. Materiais e Métodos de análise	15
Teor de água.....	16
Densidade	16
Viscosidade.....	16
pH	16
Matéria Mineral	16
Teor de Glicerol.....	16
Índice de Acidez.....	18
Esterificação.....	19
Padronização da solução de Hidróxido de Potássio	20
2.2. Resultados e Discussão	20
Caracterização da matéria-prima	21
Esterificação de ácidos gordos com glicerol	23
2.3. Conclusão	26
Capítulo 3.....	27
3. Esterificação dos Ácidos Gordos com metanol	27
3.1. Material e Métodos de análise	27
Produção de ácidos gordos a partir do glicerol.....	28
Esterificação.....	29
CFPP	29
Porcentagem de ésteres (cromatografia gasosa)	30
3.2. Resultados e Discussão	31
Caracterização da matéria-prima	31
Esterificação de ácidos gordos com metanol.....	33
3.3. Conclusão	45
Capítulo 4.....	46
4. Conclusões.....	46

Capítulo 5.....	48
5.Sugestões para trabalhos futuros	48
Bibliografia	49
Anexos	51
Anexo A	52
Anexo B	69
Anexo C	127

Índice de Figuras

Figura 1.1. 1 – Estado da arte: Mundo.	2
Figura 1.1. 2 – Produção de Biodiesel dos países da União Europeia.....	3
Figura 1.1. 3 – Reacção de transesterificação na produção de biodiesel utilizando metanol. 4	
Figura 1.2. 1. – Estrutura molecular do glicerol.	5
Figura 1.2. 2 – Diferentes aplicações do glicerol.	6
Figura 1.2. 3 – Produção do glicerol a nível global até ao ano de 2010.....	7
Figura 1.2. 4 – Reacção de esterificação de ácidos gordos com glicerol.....	9
Figura 1.2. 5 - Resultados da síntese de monoglicerídeos sub a influência de catalisadores sólidos ácidos ou alcalinos.....	10
Figura 2.1. 1 - Fotografia da instalação montada a nível laboratorial para os ensaios de esterificação.....	19
Figura 3.1. 1 – Produção de ácidos gordos a partir dos sabões do glicerol.....	28
Figura 3.2. 1 – Ensaio de esterificação dos ácidos gordos provenientes dos sabões do glicerol do Laboratório de Tecnologia.....	36
Figura 3.2. 2 - Gráfico representativo da percentagem de ésteres metílicos em função do tempo, relativamente aos ensaios de esterificação dos ácidos gordos provenientes dos sabões do glicerol do Laboratório de Tecnologia.....	37
Figura 3.2. 3 - Ensaio de esterificação dos ácidos gordos provenientes dos sabões do glicerol bruto da SOCIPOLE.....	39
Figura 3.2. 4 - Gráfico representativo da percentagem de ésteres metílicos em função do tempo, relativamente aos ensaios de esterificação dos ácidos gordos provenientes dos sabões do glicerol bruto da SOCIPOLE.	40
Figura 3.2. 5 – Cromatogramas dos ácidos gordos do glicerol bruto da SOCIPOLE.	42
Figura 3.2. 6 - Gráfico representativo da percentagem de ésteres metílicos em função da razão molar ácidos gordos/metanol.....	44
Figura B.1. 1 - Cromatograma da primeira injeção e respectivos valores obtidos dos ácidos gordos provenientes da SOCIPOLE.....	71

Figura B.1. 2 - Cromatograma da segunda injeção e respectivos valores obtidos dos ácidos gordos provenientes da SOCIPOLE.....	72
Figura B.1. 3 - Cromatograma da primeira injeção e respectivos valores obtidos dos ácidos gordos provenientes dos sabões do glicerol bruto da SOCIPOLE.....	80
Figura B.1. 4 - Cromatograma da segunda injeção e respectivos valores obtidos dos ácidos gordos provenientes dos sabões do glicerol bruto da SOCIPOLE.....	81
Figura B.1. 5 - Cromatograma da terceira injeção e respectivos valores obtidos dos ácidos gordos provenientes dos sabões do glicerol bruto da SOCIPOLE.....	82
Figura B.1. 6 - Cromatograma da primeira injeção e respectivos valores obtidos dos ácidos gordos provenientes dos sabões do glicerol bruto da SOCIPOLE dois meses depois.....	83
Figura B.1. 7 - Cromatograma da segunda injeção e respectivos valores obtidos dos ácidos gordos provenientes dos sabões do glicerol bruto da SOCIPOLE dois meses depois.	84
Figura B.1. 8 - Cromatograma da terceira injeção e respectivos valores obtidos dos ácidos gordos provenientes dos sabões do glicerol bruto da SOCIPOLE dois meses depois.....	85
Figura B.2. 1 – Cromatograma da primeira injeção e respectivos valores obtidos da esterificação dos ácidos gordos provenientes da SOCIPOLE da reacção A2, ensaio 2.	88
Figura B.2. 2 - Cromatograma da segunda injeção e respectivos valores obtidos da esterificação dos ácidos gordos provenientes da SOCIPOLE da reacção A2, ensaio 2.	89
Figura B.2. 3 - Cromatograma da primeira injeção e respectivos valores obtidos da esterificação dos ácidos gordos provenientes do glicerol do Laboratório de Tecnologia da reacção de 1h.	94
Figura B.2. 4 - Cromatograma da segunda injeção e respectivos valores obtidos da esterificação dos ácidos gordos provenientes do glicerol do Laboratório de Tecnologia da reacção de 1h.	95
Figura B.2. 5 - Cromatograma da terceira injeção e respectivos valores obtidos da esterificação dos ácidos gordos provenientes do glicerol do Laboratório de Tecnologia da reacção de 1h.	96
Figura B.2. 6- Cromatograma da primeira injeção e respectivos valores obtidos da esterificação dos ácidos gordos provenientes do glicerol do Laboratório de Tecnologia da reacção de 3h.	97
Figura B.2. 7 - Cromatograma da segunda injeção e respectivos valores obtidos da esterificação dos ácidos gordos provenientes do glicerol do Laboratório de Tecnologia da reacção de 3h.	98

Figura B.2. 8 - Cromatograma da primeira injeção e respectivos valores obtidos da esterificação dos ácidos gordos provenientes do glicerol do Laboratório de Tecnologia da reacção de 6h.	99
Figura B.2. 9 - Cromatograma da segunda injeção e respectivos valores obtidos da esterificação dos ácidos gordos provenientes do glicerol do Laboratório de Tecnologia da reacção de 6h.	100
Figura B.2. 10 - Cromatograma da primeira injeção e respectivos valores obtidos da esterificação dos ácidos gordos provenientes do glicerol bruto da SOCIPOLE da reacção de 1h.	103
Figura B.2. 11 - Cromatograma da segunda injeção e respectivos valores obtidos da esterificação dos ácidos gordos provenientes do glicerol bruto da SOCIPOLE da reacção de 1h.	104
Figura B.2. 12 - Cromatograma da terceira injeção e respectivos valores obtidos da esterificação dos ácidos gordos provenientes do glicerol bruto da SOCIPOLE da reacção de 1h.	105
Figura B.2. 13 - Cromatograma da primeira injeção e respectivos valores obtidos da esterificação dos ácidos gordos provenientes do glicerol bruto da SOCIPOLE da reacção de 3h.	106
Figura B.2. 14 - Cromatograma da segunda injeção e respectivos valores obtidos da esterificação dos ácidos gordos provenientes do glicerol bruto da SOCIPOLE da reacção de 3h.	107
Figura B.2. 15 - Cromatograma da terceira injeção e respectivos valores obtidos da esterificação dos ácidos gordos provenientes do glicerol bruto da SOCIPOLE da reacção de 3h.	108
Figura B.2. 16 - Cromatograma da primeira injeção e respectivos valores obtidos da esterificação dos ácidos gordos provenientes do glicerol bruto da SOCIPOLE da reacção de 6h.	109
Figura B.2. 17 - Cromatograma da segunda injeção e respectivos valores obtidos da esterificação dos ácidos gordos provenientes do glicerol bruto da SOCIPOLE da reacção de 6h.	110
Figura B.2. 18 - Cromatograma da terceira injeção e respectivos valores obtidos da esterificação dos ácidos gordos provenientes do glicerol bruto da SOCIPOLE da reacção de 6h.	111
Figura B.2. 19 - Cromatograma da primeira injeção e respectivos valores obtidos da esterificação dos ácidos gordos provenientes do glicerol bruto da SOCIPOLE da reacção de 22h.	112

Figura B.2. 20 - Cromatograma da segunda injeção e respectivos valores obtidos da esterificação dos ácidos gordos provenientes do glicerol bruto da SOCIPOLE da reação de 22h.....	113
Figura B.2. 21 - Cromatograma da terceira injeção e respectivos valores obtidos da esterificação dos ácidos gordos provenientes do glicerol bruto da SOCIPOLE da reação de 22h.....	114
Figura B.2. 22 - Cromatograma da quarta injeção e respectivos valores obtidos da esterificação dos ácidos gordos provenientes do glicerol bruto da SOCIPOLE da reação de 22h.....	115
Figura B.2. 23 - Cromatograma da primeira injeção e respectivos valores obtidos da esterificação dos ácidos gordos provenientes do glicerol bruto da SOCIPOLE do ensaio com razão molar 1:3.....	118
Figura B.2. 24 - Cromatograma da segunda injeção e respectivos valores obtidos da esterificação dos ácidos gordos provenientes do glicerol bruto da SOCIPOLE do ensaio com razão molar 1:3.....	119
Figura B.2. 25 - Cromatograma da terceira injeção e respectivos valores obtidos da esterificação dos ácidos gordos provenientes do glicerol bruto da SOCIPOLE do ensaio com razão molar 1:3.....	120
Figura B.2. 26 - Cromatograma da primeira injeção e respectivos valores obtidos da esterificação dos ácidos gordos provenientes do glicerol bruto da SOCIPOLE do ensaio com razão molar 1:6.....	121
Figura B.2. 27 - Cromatograma da segunda injeção e respectivos valores obtidos da esterificação dos ácidos gordos provenientes do glicerol bruto da SOCIPOLE do ensaio com razão molar 1:6.....	122
Figura B.2. 28 - Cromatograma da terceira injeção e respectivos valores obtidos da esterificação dos ácidos gordos provenientes do glicerol bruto da SOCIPOLE do ensaio com razão molar 1:6.....	123
Figura B.2. 29 - Cromatograma da primeira injeção e respectivos valores obtidos da esterificação dos ácidos gordos provenientes do glicerol bruto da SOCIPOLE do ensaio com razão molar 1:9.....	124
Figura B.2. 30 - Cromatograma da segunda injeção e respectivos valores obtidos da esterificação dos ácidos gordos provenientes do glicerol bruto da SOCIPOLE do ensaio com razão molar 1:9.....	125
Figura B.2. 31 - Cromatograma da terceira injeção e respectivos valores obtidos da esterificação dos ácidos gordos provenientes do glicerol bruto da SOCIPOLE do ensaio com razão molar 1:9.....	126

Índice de Tabelas

Tabela 1.2. 1 – Propriedades Físico-Químicas do glicerol a 20°C.	5
Tabela 1.2. 2 – Produtos obtidos a partir do glicerol por via química ou biotecnológica.....	8
Tabela 2.1. 1 - Valores do peso da toma de ensaio de acordo com o índice de acidez presumido.	18
Tabela 2.2. 1 - Resultados da caracterização do glicerol da SOCIPOLE e do glicerol puro comparando com valores retirados da literatura.	21
Tabela 2.2. 2 - Resultados da caracterização dos ácidos gordos da empresa SOCIPOLE. .	22
Tabela 2.2. 3 - Resultados da caracterização do ácido oleico puro da empresa Indinor.....	22
Tabela 2.2. 4 – Índice de acidez do catalisador cloreto de zinco.	23
Tabela 2.2. 5 – Índice de acidez do catalisador ácido p-toluenossulfônico.	23
Tabela 2.2. 6 – Características das matérias-primas utilizadas nas reacções de esterificação e resultados obtidos.	24
Tabela 3.2. 1 – Percentagem de ésteres metílicos presentes nos ácidos gordos da SOCIPOLE.....	31
Tabela 3.2. 2 - Valor do índice de acidez e do teor de ácidos gordos proveniente dos sabões do glicerol do Laboratório de Tecnologia.....	32
Tabela 3.2. 3 – Caracterização do glicerol bruto da empresa SOCIPOLE bem com a caracterização do glicerol e dos ácidos gordos formados, depois da adição do ácido sulfúrico.....	32
Tabela 3.2. 4 - Valores de índice de acidez dos ácidos gordos provenientes da SOCIPOLE, antes e depois da reacção de esterificação.....	33
Tabela 3.2. 5 - Valores obtidos dos ácidos gordos provenientes da SOCIPOLE, antes e depois da reacção de esterificação.	34
Tabela 3.2. 6 - Caracterização dos ácidos gordos da SOCIPOLE antes e depois da esterificação da reacção A2, segundo ensaio.	35
Tabela 3.2. 7 – Valores dos ensaios de esterificação com os ácidos gordos provenientes dos sabões do glicerol do Laboratório de Tecnologia.....	35
Tabela 3.2. 8 - Valores dos ensaios de esterificação com ácidos gordos provenientes dos sabões do glicerol bruto da SOCIPOLE.	38
Tabela 3.2. 9 – Valores obtidos da primeira e da segunda análise dos ácidos gordos do glicerol bruto.....	40

Tabela 3.2. 10 - Índice de acidez dos ácidos gordos provenientes dos sabões do glicerol bruto da SOCIPOLE.....	43
Tabela A.1. 1 – Valores obtidos para a determinação da densidade do glicerol da SOCIPOLE.....	53
Tabela A.1. 2 – Valores obtidos para a determinação da viscosidade do glicerol da SOCIPOLE.....	54
Tabela A.1. 3 - Valores de pH do glicerol da SOCIPOLE.	54
Tabela A.1. 4 - Valores do teor de água do glicerol da SOCIPOLE pelo método de Karl Fischer.	55
Tabela A.1. 5 - Valores obtidos para a determinação do teor de cinzas do glicerol da SOCIPOLE.....	55
Tabela A.1. 6 - Valores obtidos para a determinação do teor de glicerol da SOCIPOLE pelo método do Periodato.	56
Tabela A.1. 7 - Valores obtidos para a determinação da densidade do glicerol puro.....	57
Tabela A.1. 8 - Valores obtidos para a determinação da viscosidade do glicerol puro.....	58
Tabela A.1. 9 - Valores de pH do glicerol puro.	58
Tabela A.1. 10 - Valores obtidos para a determinação do teor de glicerol puro pelo método do Periodato.....	58
Tabela A.1. 11 - Valores obtidos para a determinação da densidade dos ácidos gordos da SOCIPOLE.....	59
Tabela A.1. 12 - Valores obtidos para a determinação da viscosidade dos ácidos gordos da SOCIPOLE.....	59
Tabela A.1. 13 - Valores obtidos para a padronização da solução de KOH.....	60
Tabela A.1. 14 - Valores obtidos para a determinação do teor de ácidos gordos bem como o seu índice de acidez.....	60
Tabela A.1. 15 - Valores obtidos para a padronização da solução de KOH.....	62
Tabela A.1. 16 - Valores obtidos para a determinação do teor de ácido oleico puro bem como o seu índice de acidez.	62
Tabela A.1. 17 - Valores obtidos para a padronização da solução de KOH.....	62
Tabela A.1. 18 - Valores obtidos para a determinação do índice de acidez do catalisador cloreto de zinco.	62
Tabela A.1. 19 - Valores obtidos para a determinação do índice de acidez do catalisador ácido p-toluenossulfônico.	63
Tabela A.2. 1 - Valores obtidos para a padronização da solução KOH.....	63

Tabela A.2. 2 - Quantidade de matéria-prima e de catalisador utilizada na reacção e a quantidade da mistura obtida no final da reacção.....	64
Tabela A.2. 3 – Valores do índice de acidez e da conversão de ácidos gordos da mistura final.	64
Tabela A.2. 4 - Quantidade de matéria-prima utilizada na reacção e a quantidade da mistura obtida no final da reacção.	65
Tabela A.2. 5 - Valores do índice de acidez e da conversão do ácido oleico da mistura final.	66
Tabela A.2. 6 - Valores obtidos para a padronização da solução de KOH.....	66
Tabela A.2. 7 - Quantidade de matéria-prima e de catalisador utilizada na reacção e a quantidade da mistura obtida no final da reacção.....	66
Tabela A.2. 8 - Valores do índice de acidez e da conversão do ácido oleico da mistura final.	67
Tabela A.2. 9 - Quantidade de matéria-prima e de catalisador utilizada na reacção e a quantidade da mistura obtida no final da reacção.....	67
Tabela A.2. 10 - Valores do índice de acidez e da conversão do ácido oleico da mistura final.	68
Tabela B.1. 1 - Padronização da solução de KOH.....	73
Tabela B.1. 2 - Valores obtidos para a determinação do índice de acidez dos ácidos gordos provenientes dos sabões do glicerol do Laboratório de Tecnologia.....	74
Tabela B.1. 3 - Valores obtidos para a determinação da densidade do glicerol bruto.	75
Tabela B.1. 4 - Valores obtidos para a determinação da viscosidade do glicerol bruto.....	75
Tabela B.1. 5 - Valores obtidos para a determinação do teor de glicerol bruto pelo método do Periodato.....	76
Tabela B.1. 6 - Padronização da solução de KOH.....	76
Tabela B.1. 7 - Valores obtidos para a determinação do índice de acidez do glicerol bruto fornecido pela SOCIPOLE.....	76
Tabela B.1. 8 - Valores obtidos para a determinação da densidade do glicerol formado.	77
Tabela B.1. 9 - Valores obtidos para a determinação da viscosidade do glicerol formado....	77
Tabela B.1. 10 - Valores obtidos para a determinação do teor de glicerol formado pelo método do Periodato.	78
Tabela B.1. 11 - Valores obtidos para a determinação da densidade dos ácidos gordos provenientes do glicerol bruto da SOCIPOLE.....	79
Tabela B.1. 12 - Valores obtidos para a determinação da viscosidade dos ácidos gordos provenientes do glicerol bruto da SOCIPOLE.....	79

Tabela B.1. 13 – Valores obtidos para a determinação do índice de acidez dos ácidos gordos provenientes do glicerol bruto da SOCIPOLE.....	79
Tabela B.2. 1 - Valores das massas dos ácidos gordos e de ácido sulfúrico bem como o volume de metanol utilizados na reacção A1.....	86
Tabela B.2. 2 - Valores obtidos para a determinação do índice de acidez dos ácidos gordos do primeiro e segundo ensaio da reacção A1.....	87
Tabela B.2. 3 - Valores das massas dos ácidos gordos e de ácido sulfúrico bem como o volume de metanol utilizados na reacção A2.....	87
Tabela B.2. 4 - Valores obtidos para a determinação do índice de acidez dos ácidos gordos do primeiro e segundo ensaio da reacção A2.....	87
Tabela B.2. 5 - Valores obtidos para a determinação da densidade do segundo ensaio da reacção A2.....	90
Tabela B.2. 6 - Valores obtidos para a determinação da viscosidade dos ácidos gordos.	90
Tabela B.2. 7 - Valores das massas dos ácidos gordos e de ácido sulfúrico bem como o volume de metanol utilizados nas várias reacções de esterificação.	91
Tabela B.2. 8 - Padronização da solução de KOH.....	91
Tabela B.2. 9 - Valores obtidos para a determinação do índice de acidez dos ácidos gordos para os diferentes ensaios de esterificação.....	91
Tabela B.2. 10 – Valores calculados para o rendimento e a conversão dos ácidos gordos provenientes dos sabões do glicerol do Laboratório de Tecnologia.....	92
Tabela B.2. 11 - Valores das massas das amostras utilizadas para a análise na cromatografia para os diferentes tempos de reacção.	93
Tabela B.2. 12 - Valores das massas dos ácidos gordos e de ácido sulfúrico bem como o volume de metanol utilizados nas várias reacções de esterificação.	101
Tabela B.2. 13 - Valores obtidos para a determinação do índice de acidez dos ácidos gordos para os diferentes ensaios de esterificação.....	101
Tabela B.2. 14 - Valores calculados para o rendimento e a conversão dos ácidos gordos provenientes dos sabões do glicerol bruto da SOCIPOLE.....	102
Tabela B.2. 15 - Valores das massas das amostras utilizadas para a análise na cromatografia para os diferentes tempos de reacção.	102
Tabela B.2. 16 - Valores das massas dos ácidos gordos e de ácido sulfúrico bem como o volume de metanol utilizados nas várias reacções de esterificação.	116
Tabela B.2. 17 - Valores obtidos para a determinação do índice de acidez dos ácidos gordos para os diferentes ensaios de esterificação.....	116
Tabela B.2. 18 - Valores calculados para o rendimento e a conversão dos ácidos gordos provenientes dos sabões do glicerol bruto da SOCIPOLE.....	116

Tabela B.2. 19 - Valores das massas das amostras utilizadas para a análise na cromatografia para os diferentes tempos de reacção.117

Listagem de abreviaturas

Abreviatura	Nome
AB	Ácido Benzóico
AG	Ácidos Gordos
AO	Ácido Oleico
Cad	Cadinho
G	Glicerol
I.A.	Índice de Acidez

Listagem de siglas e símbolos

Sigla/Símbolo	Nome	Unidades
C	Concentração	mol/L
K	Constante de viscosidade	-
M	Massa	g
M	Massa molecular	g/mol
T	Temperatura	°C
T	Tempo	s
X	Conversão	%
CH ₃ C ₆ H ₄ SO ₃ H	Ácido p-toluenossulfônico	-
H ₂ O	Água	-
ZnCl ₂	Cloreto de Zinco	-
KOH	Hidróxido de potássio	-
NaOH	Hidróxido de sódio	-
NaIO ₄	Metaperiodato de sódio	-
Δ	Varição	-
ρ	Densidade	kg/m ³
μ	Viscosidade	mm ² /s
η	Rendimento	%

Capítulo 1

1.Introdução

Com o desenvolvimento económico das últimas décadas, a gestão dos recursos energéticos hoje em dia, é um dos principais desafios que, a nível mundial, a sociedade moderna actual enfrenta. Este crescimento caracterizou-se pela utilização intensa de energia produzida a partir de recursos de origem fóssil, recursos estes, caracterizados pelas suas origens limitadas e pelo seu impacto ambiental, altamente poluentes. O uso excessivo destes combustíveis tem mudado consideravelmente a composição da atmosfera e o equilíbrio térmico do planeta, provocando, entre outros problemas, o aquecimento global, chuvas ácidas e a alteração do meio ambiente. [1] [2]

A necessidade da procura de novas fontes de energia têm vindo assim a aumentar nestes últimos anos de maneira a serem encontrados novos caminhos de forma a viabilizar a manutenção dos padrões de vida das sociedades a curto e a médio prazo. As alternativas mais viáveis encontram-se na utilização de fontes alternativas de energia realçando as energias renováveis.

A forma como se utiliza a energia de que dispomos é uma questão chave neste processo de forma a garantir o progresso social, o equilíbrio ambiental e o sucesso económico. [2]

Uma das alternativas viáveis é a utilização dos biocombustíveis, onde se destacam:

- A biomassa;
- O bioetanol;
- O biodiesel;
- O biogás.

Entre estas novas fontes de energia, o biodiesel aparece como sendo uma forma interessante de valorização de gorduras e óleos residuais. [3]

1.1. Biodiesel

Actualmente, a dependência da utilização de combustíveis fósseis é ainda muito significativa. A utilização deste tipo de combustível tem vindo a provocar alterações climáticas sendo necessário a procura de outras alternativas energéticas, tais como os

biocombustíveis, que se destacam por serem uma energia renovável e menos poluente que os combustíveis derivados do diesel.

Relativamente a questões ambientais, o Protocolo de Kyoto (1997), foi o primeiro grande alerta sobre a poluição ambiental. Segundo esta convenção devem ser realizados esforços para garantir uma redução de 5% das emissões gasosas tendo em conta a promoção do uso de fontes de energia renováveis, a reforma nos sectores de energia e transportes e protecção de todo o ambiente florestal. No entanto não se obteve os resultados previstos, já que os Estados Unidos, maior poluidor do mundo, negou-se a assinar o Protocolo.

Embora exista uma quantidade considerável de cientistas cépticos em relação às questões ambientais, hoje em dia a palavra de ordem é a descarbonização do planeta. A redução de dióxido de carbono e outros gases poluentes bem como a utilização de fontes de energia alternativas renováveis e limpas são respostas para estas questões.

O biodiesel é um biocombustível capaz de reduzir cerca de 78% das emissões de dióxido de carbono e 98% de enxofre relativamente ao diesel de petróleo. É claro que o diesel derivado do petróleo não deixará de ser utilizado instantaneamente, mas a utilização contínua de uma alternativa que reduza a emissão de gases poluentes para a atmosfera é certamente um bom começo. [4] [5]

A produção de biodiesel é feita maioritariamente na União Europeia, correspondendo a cerca de 90% do biodiesel do mundo. O maior produtor e consumidor mundial é a Alemanha, comercializando cerca de 5200 toneladas/ano mas grande parte do desenvolvimento deste produto é feita na Ásia como se pode verificar na figura 1.1.1.



Figura 1.1. 1 – Estado da arte: Mundo.

(Fonte: European Biodiesel Board – EBB, 2007)

No gráfico da Figura 1.1.2 pode-se verificar uma excelente produção do biodiesel na Europa durante o período de 2006 a 2008, destacando-se o crescimento na Alemanha e França.

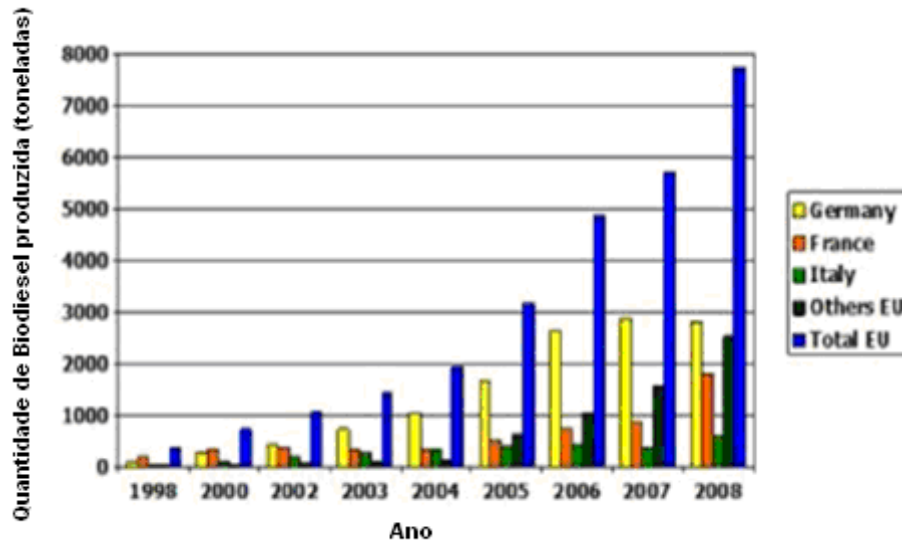


Figura 1.1. 2 – Produção de Biodiesel dos países da União Europeia.

(Fonte: European Biodiesel Board 2007)

Na Europa foi assinado, em Maio de 2003, uma Directiva pelo Parlamento Europeu, visando a substituição de combustíveis fósseis por combustíveis renováveis com o objectivo de alcançar 5,75% em 2010.

Relativamente ao nosso país, o governo aprovou a 16 de Fevereiro de 2005, a isenção dos impostos para os biocombustíveis de maneira a desenvolver o mercado do biodiesel e reduzir a dependência de Portugal face ao petróleo (Ministério das Actividades Económicas e do Trabalho, Decreto-Lei n.º 33-A/2005 de 16 de Fevereiro, consultar Anexo C). [6]

Um dos sectores que mais contribui para a emissão dos gases de efeito estufa (GEE) é o sector dos transportes tendo sido implementado quotas mínimas de biodiesel nos gasóleos. Em Portugal, esta medida foi implementada pela promulgação do Decreto-Lei nº49/2009, de 26 de Fevereiro. Na sequência desta medida, foi instalado a nível nacional, uma capacidade de 540000 toneladas de biocombustível, com metas de incorporação de 10% para o ano de 2010.

Este impulso proporcionará o desenvolvimento dos biocombustíveis em Portugal e o cumprimento das metas estabelecidas pela Estratégia Nacional para a Energia.

Apesar dos benefícios deste produto, a sua produção e utilização continua a ser mais dispendiosa que a do combustível derivado do petróleo. O seu custo depende de alguns factores:

- A aquisição de matéria-prima que corresponde a 70% dos custos de produção;
- Estrutura logística agrícola e industrial;
- Processo industrial na produção de biodiesel. [5]

O Biodiesel é uma mistura de ésteres metílicos ou etílicos de ácidos gordos e pode ser produzido a partir de uma grande variedade de óleos vegetais e gorduras animais. O método utilizado mais frequentemente para a sua produção é a transesterificação de triglicerídeos com um álcool de cadeia curta (metanol ou etanol), tal como se pode verificar na Figura 1.1.3.

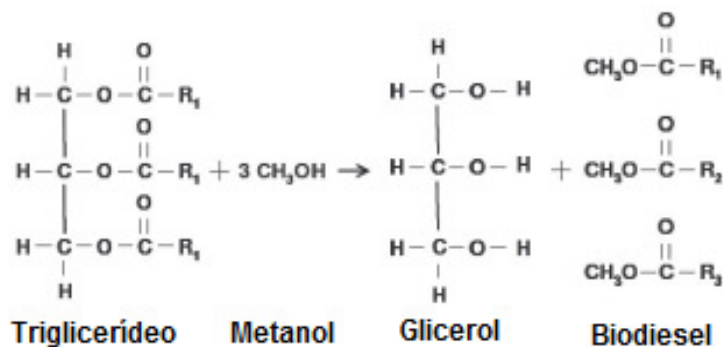


Figura 1.1. 3 – Reacção de transesterificação na produção de biodiesel utilizando metanol.

A sua produção pode ser feita através de catálise homogénea ou heterogénea. A catálise homogénea pode ser ácida ou básica e na heterogénea utilizam-se catalisadores tais como enzimas, silicato de titânio, compostos de metais alcalino-terrosos, resinas permutadoras, entre outros.

A catálise heterogénea tem a vantagem de se obter glicerol com um maior grau de pureza mas no entanto apresenta custos mais elevados devido ao elevado preço dos catalisadores, a necessidade do seu tratamento e se for necessário, a sua renovação.

A produção exponencial do biodiesel tem como desvantagem a produção de grandes quantidades de glicerol (subproduto da transesterificação), o qual deverá merecer uma certa atenção, evitando problemas ambientais por acumulação deste composto. Outro problema relativamente ao excesso de glicerol, devido a uma produção superior à procura, é a alteração a curto prazo de todo o seu mercado.

Mediante este problema, existem actualmente várias pesquisas para o aproveitamento do glicerol tornando ao mesmo tempo mais rentável a produção de biodiesel. [7]

1.2. Glicerol

O glicerol, também conhecido como 1,2,3 propanotriol, foi descoberto por Scheele em 1779, que o extraiu durante o processo de saponificação de azeite de oliva. Pasteur (1858) também o obteve como subproduto da fermentação alcoólica podendo ser o segundo maior produto formado durante este processo, 2,5-3,6%.

O termo glicerol aplica-se somente ao composto puro, enquanto que o termo glicerina aplica-se a compostos comerciais que contém normalmente quantidades iguais ou superiores a 95% de glicerol.

O glicerol é um poliálcool (Figura 1.2.1) que se encontra presente em diferentes espécies, incluindo protistas unicelulares e mamíferos, sendo um composto difícil de se encontrar em grandes quantidades na sua forma livre, pois geralmente se encontra como um triglicerídeo combinado com ácidos gordos.

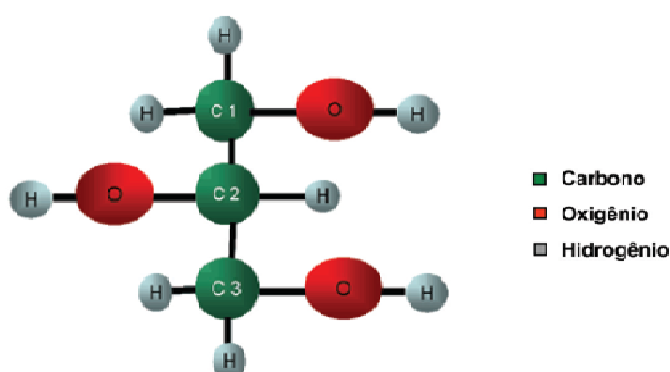


Figura 1.2. 1. – Estrutura molecular do glicerol. [8]

As principais características físico-químicas deste composto encontram-se na descritas na Tabela 1.2.1, destacando-se também outras propriedades como ser bastante higroscópico, ser um líquido oleoso, incolor e de sabor doce, solúvel em água e insolúvel em hidrocarbonetos. [8]

Tabela 1.2. 1 – Propriedades Físico-Químicas do glicerol a 20°C. [8]

Fórmula Molecular	C₃H₅(OH)₃
Peso Molecular (g/mol)	92,09
Densidade (kg/m³)	1261,3
Viscosidade (Pa.s)	1,5
Ponto de Fusão (°C)	18
Ponto de Ebulição (°C)	290

Devido à combinação destas e outras propriedades é considerado uma substância com uma grande variedade de aplicações.



Figura 1.2. 2 – Diferentes aplicações do glicerol. [8]

A nível industrial, este composto aplica-se em vários sectores:

- Indústria Química – Detergentes, Tintas, Papel, Aditivos, Adesivos;
- Indústria Alimentar – Estabilizantes, Emulsionantes, Antioxidantes;
- Indústria Farmacêutica – Cosméticos, Pasta de Dentes, Remédios;
- Indústria Têxtil.

Hoje em dia, existem vários estudos para encontrar novos mercados e outras aplicações para o glicerol. [8]

Produção de glicerol

A produção do glicerol através da fermentação foi predominante até ao ano de 1950, sendo posteriormente produzido através da síntese química a partir do propileno. Entretanto, em 2005, 90% da produção do glicerol teve origem na saponificação de óleos, sendo um subproduto na produção de sabões, na hidrogenação da sacarose na presença de um catalisador a alta pressão e temperatura, no processo de transesterificação de óleos e gorduras e na reacção de produção de ácidos gordos.

Devido à possibilidade de se obter este composto de várias formas, a sua produção a nível global têm vindo a aumentar ao longo dos anos (Figura 1.2.3.).

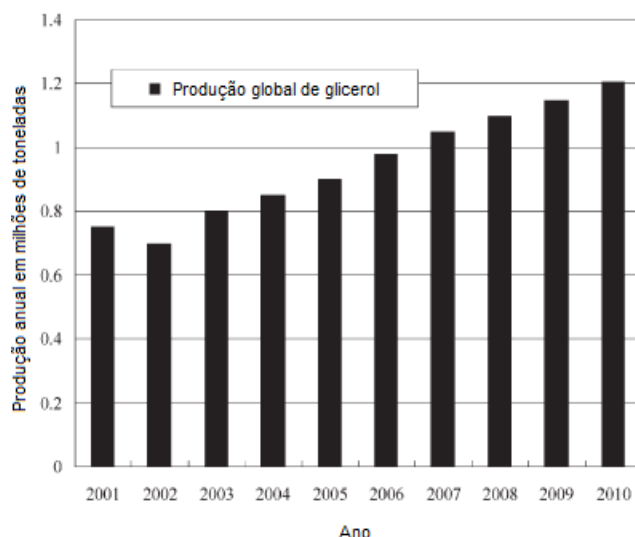


Figura 1.2. 3 – Produção do glicerol a nível global até ao ano de 2010. [9]

A produção de biodiesel através do processo de transesterificação é um dos métodos responsáveis pelo crescimento da produção de glicerol. Sendo assim, é interessante encontrar meios capazes de converter este subproduto em produtos de valor acrescentado. O glicerol obtido nesta reacção, apresenta algumas impurezas, tais como água, sais, ésteres, álcool e óleos residuais, que lhe conferem um baixo valor. Existe um grande interesse na purificação deste subproduto de forma a valorizá-lo.

A purificação do glicerol passa por uma combinação de tratamentos e diferentes técnicas em função do próprio processo de transesterificação e da natureza do óleo vegetal.

Existem diferentes processos de tratamento do glicerol bruto quase todos envolvem a separação de sabões seguida da eliminação dos sais e do álcool (metanol/etanol). De uma forma geral, a sua purificação pode envolver:

- Destilação fraccionada;
- Troca iónica;
- Descoloração.

Consoante o tratamento é possível alcançar uma pureza de cerca de 99%.

Uma forma mais simples de tratamento deste subproduto consiste na acidificação do glicerol bruto, ocorrendo a transformação dos sabões em ácidos gordos livres, com a formação de três fases, ácidos gordos, glicerol e sais. Por decantação, é fácil separar estas fases. Após a separação e a remoção do álcool por evaporação, o glicerol apresenta normalmente uma pureza que ronda os 85%.

Várias estratégias com base em transformações químicas ou biológicas têm sido propostas para converter o glicerol em produtos de maior valor económico.

Na Tabela 1.2.2. encontram-se referenciados alguns trabalhos que foram realizados utilizando o glicerol como matéria-prima (via química ou via biotecnológica). [10] [11]

Tabela 1.2. 2 – Produtos obtidos a partir do glicerol por via química ou biotecnológica. [11]

Produto	Referências
1,3-propanodiol	Himmi; Bories e Barbirato (1999)*; Papanikolaou e Aggelis (2003)*; Xiu et al. (2007)*; Wang et al. (2001)*; Mu et al. (2006)*; Xiu et al. (2008)*; Papanikolaou et al. (2008)*; Rehman et al. (2008)*
Hidrogênio	Ito et al. (2005)*; Wood (2002)*; Hirai et al. (2005)**; Huber; Shabaker e Dumesic (2003)*
Ácido Succínico	Lee et al. (2001)*
1,2-propanodiol	Dasari et al. (2005)**; Perosa e Tundo (2005)**
Dihidroxicetona	Kimura (2001)**; Bauer et al. (2005)*
Poliésteres	Stumbe e Bruchmann (2004)**; Pramanick e Ray (1988)*
Ácido cítrico	Papanikolaou et al. (2002)*; Imandi et al. (2007)*; Papanikolaou et al. (2008)*
Ácido docosahexaenóico	Chi et al. (2007)*
Polihidroxialcanoatos	Koller et al. (2005)*

* via biotecnológica

** via química

Produção de monoglicerídeos

Uma outra forma de aproveitamento do glicerol é através do processo de esterificação de ácidos gordos com glicerol de forma a se obter monoglicerídeos. Este tipo de glicerídeo é usado como emulsionante ou agente estabilizador, detergente, na indústria alimentar e cosmética.

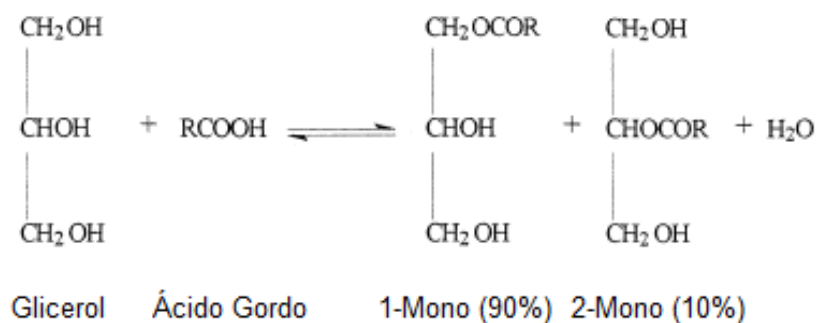


Figura 1.2. 4 – Reacção de esterificação de ácidos gordos com glicerol. [12]

No final da reacção a mistura contém glicerol, ácidos gordos, monoglicerídeos (35% a 40%), diglicerídeos (40% a 50%), triglicerídeos (10% a 15%) e outros produtos secundários.

A energia de activação nesta reacção é normalmente elevada levando a que a reacção seja realizada a elevadas temperaturas. Esta condição pode ser contornada introduzindo um catalisador sendo possível operar a temperaturas mais baixas. No entanto, o uso de catalisadores tem a desvantagem de conferir coloração ou de possibilitar a formação de produtos indesejáveis. Além disso, alguns catalisadores são inactivos a certas temperaturas limitando a sua aplicação na reacção.

A reacção de esterificação é normalmente realizada com a utilização de catalisadores ácidos homogéneos mas a selectividade dos monoglicerídeos é muito baixa. Também tem a desvantagem de ser prejudicial para o ambiente (corrosão, dificuldade na reciclagem dos catalisadores) e de haver a possibilidade de ocorrer reacções secundárias.

Diferentes ácidos foram testados como catalisadores de forma a melhorar o processo de esterificação. No entanto pode-se utilizar ácidos Lewis, enzimas, zeólitos e resinas. A utilização de resinas ácidas é bastante interessante devido à sua actividade a baixas temperaturas e pode actuar de forma selectiva relativamente aos materiais. [12]

Alguns autores obtiveram bons resultados na esterificação directa de ácidos gordos de cadeia curta com glicerol usando como catalisadores zeólitos mas o mais usual é a utilização de ácidos gordos de cadeia longa, tal como o ácido láurico e o ácido oleico. [13]

Na Tabela 1.2.5. estão descritos alguns catalisadores ácidos ou alcalinos que podem ser utilizados nas reacções de esterificação. Encontram-se também resultados relativamente à selectividade de monoglicerídeos formados e a percentagem de conversão de ácidos gordos.

Catalysts	Reactants	Glycerol/ fatty comp. (molar ratio)	Solvent	Reaction temp (K)	Time/h	Conversion ^a (%)	Monoglyceride selectivity (%)
ZnO	glycerol + methyl stearate	1	no	493	6	18	80
MgO	glycerol + methyl stearate	1	no	493	6	83	42
La ₂ O ₃	glycerol + methyl stearate	1	no	493	6	97.0	28
CeO ₂	glycerol + methyl stearate	1	no	493	6	4	100
ZnO	glycerol + stearic acid	1	diglyme	160	16	63.3	82.5
ZnO	glycerol + lauric	1	diglyme	433	16	56.1	73.3
ZnO	glycerol + oleic	1	diglyme	433	16	45.1	90.7
MgAl-MCM-41	glycerol + lauric acid	3	no	493	20	80	70
ZnO	glycerol + myristic	3	no	493	33	80	62
ZnO	glycerol + stearic acid	3	no	493	44	80	50
Calcined Al-Mg hydrotalcite	glycerol + methyl stearate	6	No	473	8	95	67
Calcined-rehydrated(12 h) Al-Mg hydrotalcite	glycerol + methyl stearate	6	No	473	8	98	80
KF/Al ₂ O ₃	glycerol + methyl stearate	6	no	473	2	68	69
USY (Si/Al = 14.2)	glycerol + oleic acid	1	no	373	24	8.2	55
Beta (Si/Al = 13)	glycerol + oleic acid	1	no	373	24	8.8	64
Al-MCM-41 (Si/Al = 15)	glycerol + oleic acid	1	no	373	24	5.8	96
MCM-41-F ^b	glycerol + oleic acid	1	no	373	24	10.9	68
MCM-41-C ^b	glycerol + oleic acid	1	no	373	24	24.2	69
Phenyl-MCM-41	glycerol + oleic acid	1	No	393	8	25	67
Methylsulfonic/ phenylsulfonic-MCM-41	glycerol + oleic acid	1	no	393	8	39	69

^a Conversion of fatty acids or fatty acid monoesters. ^b Where MCM-41-F means post-synthesis functionalization of sulfonic acid and MCM-41-C stands for co-condensation procedure.

Figura 1.2. 5 - Resultados da síntese de monoglicérides sob a influência de catalisadores sólidos ácidos ou alcalinos. [14]

A influência de parâmetros na reacção de esterificação, tais como a temperatura, a razão molar (glicerol/ácidos gordos) e o tipo de catalisador, são factores importantes e cada vez mais investigados de forma a otimizar o processo na produção de monoglicerídeos.

A reacção de esterificação liberta uma molécula de água por cada grupo OH substituído. Assim sendo, é necessário remover a água formada de forma a deslocar continuamente a reacção no sentido directo. Esta remoção pode ser feita trabalhando sob vácuo ou introduzindo uma resina com afinidade para água.

No presente trabalho foram realizados ensaios utilizando como catalisadores o cloreto de zinco e o ácido p-toluenossulfónico. O cloreto de zinco é o nome do composto químico com a fórmula $ZnCl_2$. O cloreto de zinco, apresenta-se na forma de cristais incolores ou brancos e altamente solúveis em água. É higroscópico e deliquescente. As amostras devem ser protegidas de fontes de humidade, incluindo o vapor de água presente no ar ambiente. Cloreto de zinco encontra grande aplicação em processamento de têxteis e sínteses químicas, como agente desidratante.

O ácido p-toluenossulfónico (TsOH) é um catalisador muito utilizado em reacções de esterificação, hidrólise, desidratação e polimerização.

1.3. Ácidos Gordos

Os óleos e gorduras são constituídos principalmente por moléculas de triglicerídeos (98% sendo o restante constituído por mono e diglicerídeos) apresentando diferentes estados físicos à temperatura ambiente.

Os ácidos gordos variam consoante o tamanho da cadeia de carbono e do número de ligações duplas. A cadeia de carbonos confere aos ácidos gordos propriedades tais como o facto de serem lipossolúveis e carácter ácido (grupo carboxila no final da cadeia).

Os ácidos gordos podem ser classificados como sendo insaturados (existência de ligações duplas) ou saturados (só ligações simples).

Estes compostos são representados por símbolos numéricos, por exemplo C18:2 n6, em que:

- C – Carbono;
- 18 – Número de carbonos;
- 2 – Número de duplas ligações;
- n – Posição da última dupla ligação a partir do grupo metil terminal.

Os ácidos gordos com C2-C4 são considerados compostos de cadeia curta e voláteis, os C6-C12 são de cadeia média que formam os triglicerídeos de cadeia média e os C14-C24 constituem os de cadeia longa.

As propriedades físicas dos ácidos gordos são determinadas pelo comprimento e pelo tipo de insaturação da cadeia. Uma cadeia hidrocarbónica apolar é responsável pela insolubilidade dos ácidos gordos na água, logo, quanto maior for a cadeia e menos o número de duplas ligações, menor é a solubilidade. Quanto ao ponto de fusão, este aumenta com o número de átomos de carbono. [15]

Os ácidos gordos livres favorecem a reacção de saponificação, logo um dos métodos de produção de biodiesel é a esterificação dos ácidos gordos catalisada por ácidos inorgânicos fortes.

Esterificação dos Ácidos Gordos com metanol

A reacção de esterificação consiste na obtenção de ésteres a partir da reacção entre um ácido gordo e um álcool de cadeia curta (metanol ou etanol), formando água como subproduto.

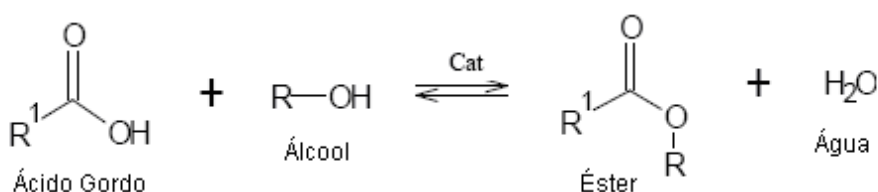


Figura 1.3. 1. – Reacção de esterificação dos ácidos gordos. [14]

Esta reacção é um processo reversível e o ácido catalisa tanto no sentido directo (esterificação) como no sentido inverso (hidrólise do éster). Para que o equilíbrio se desloque no sentido directo pode-se utilizar dois métodos:

- Remoção da água;
- Utilizar um excesso de um dos reagentes, como o álcool.

A taxa de conversão de ácidos gordos em ésteres depende directamente da maneira como a reacção é conduzida, bem como as condições do processo. Irá depender assim do tipo de matéria-prima, temperatura, razão molar álcool/ácido gordo e do tipo e concentração do catalisador. [15]

Marchetti, *et al.*, estudaram a esterificação heterogénea de ácidos gordos a altas temperaturas mas apenas à temperatura de 45°C é que obtiveram, utilizando uma resina básica como catalisador, um aumento da conversão de ácidos gordos em ésteres etílicos com o aumento da quantidade de álcool utilizada. [16]

KELKAR, *et al.* estudaram a intensificação da esterificação de ácidos para a síntese de biodiesel utilizando o ultra-som, onde mostram a influência positiva na conversão de ácidos gordos com o aumento da quantidade de álcool nas reacções de esterificação, sendo o catalisador o ácido sulfúrico. [16]

ARANDA, *et al.*, fez ensaios de esterificação homogénea com ácidos gordos provenientes do óleo de palma, através da catálise ácida, com o objectivo de produzir biodiesel. Mostraram que com o aumento da quantidade de catalisador (ácido sulfúrico), a conversão dos ácidos gordos aumenta. Os ensaios foram submetidos a uma temperatura de 130°C. [16]

Pousa, *et al.*, estudaram o desempenho do óxido de estanho, como catalisador heterogéneo, nas reacções de esterificação de ácidos gordos provenientes do óleo de soja. Os resultados obtidos mostraram que a utilização deste tipo de catalisador conduziu a uma actividade catalítica significativa e com o aumento da quantidade do catalisador, o aumento da temperatura e o aumento do tempo de reacção levaram ao aumento dos rendimentos reaccionais. [16]

A utilização de catalisadores ácidos, com por exemplo o ácido sulfúrico (ácido de baixo custo e relativamente abundante), é mais usual nas reacções de esterificação visto que a utilização de catalisadores alcalinos tornam a reacção mais complexa pois têm tendência a formar sais de sódio ou potássio dificultando a separação dos ésteres.

A procura de catalisadores ácidos que sejam mais activos que aqueles que tradicionalmente são usados tem sido objecto de vários grupos de pesquisa. Os heteropoliácidos, são compostos ácidos que tem sido amplamente utilizados em reacções de síntese química fina tal como a hidratação, acetoxilação e reacções de Friedel-Crafts. Estes tipos de compostos super ácidos podem ser usados tanto em fase homogénea como em fase heterogénea. No estudo experimental realizado com este tipo de ácido na reacção de esterificação de ácidos gordos saturados com etanol, concluiu-se que é um eficiente catalisador proporcionando a obtenção de ésteres etílicos. [17]

Na última década, foram propostos novos catalisadores, tais como enzimas, ácidos de Brønsted e ácidos de Lewis.

No presente trabalho a esterificação foi realizada utilizando metanol e como catalisador ácido sulfúrico. Utilizou-se como matéria-prima ácidos gordos provenientes da empresa SOCIPOLE SA e ácidos gordos originados nos sabões existentes no glicerol proveniente da produção de biodiesel, fornecido pelo Laboratório de Tecnologia Química, Professora Doutora Lúcia Vasconcelos do Instituto Superior de Engenharia do Porto e pela empresa SOCIPOLE SA.

1.4. SOCIPOLE, S.A. – Sociedade Industrial de Perfumes, Óleos e Limpezas

A SOCIPOLE, S.A., que se dedica à produção de Biodiesel, Sabão, e ao tratamento e Gestão de Óleos Alimentares Usados, tem como objectivo a melhoria contínua no processo produtivo, da qualidade do produto e uma laboração ambientalmente sustentável.

Iniciou a sua actividade em 1917 na preparação e exportação de lãs, onde utilizava grandes quantidades de sabão. A partir daí deu-se início à produção de sabões.

A produção de Biodiesel teve início em 1998 e no âmbito deste mesmo projecto, a empresa iniciou a recolha de óleos alimentares usados (2000).

No ano de 2003 adquiriu o estatuto de Gestor de Resíduos e encontra-se autorizada para produção e comercialização de Biodiesel até 2010.

A SOCIPOLE SA foi a empresa que forneceu as matérias-primas para a realização deste trabalho. [18]

O objectivo inicial deste trabalho proposto pela SOCIPOLE SA era a produção de triglicédeos (gorduras) através da esterificação de ácidos gordos com glicerol. Essas gorduras eram posteriormente utilizadas na produção de biodiesel. Mas como é possível obter biodiesel directamente através da esterificação de ácidos gordos, este trabalho dividiu-se em duas partes:

A primeira com o objectivo da produção de monoglicédeos através da esterificação de ácidos gordos com glicerol e a segunda com o objectivo da produção de biodiesel através da esterificação de ácidos gordos com metanol.

Inicialmente, para a realização dos ensaios de esterificação, a empresa forneceu o glicerol com um grau de pureza de 76,29%, os ácidos gordos com 20,83% e o catalisador, cloreto de zinco. Para uma outra fase do trabalho, foi fornecido glicerol bruto proveniente da produção de biodiesel, com a finalidade de produzir ácidos gordos. A acidificação do glicerol, através da adição de ácido sulfúrico, visa a conversão de sabões existentes a ácidos gordos.

Neste trabalho também foram utilizados outras matérias-primas tal como o ácido oleico e o catalisador ácido p-tolueonossulfónico proveniente da empresa INDINOR - Indústrias Químicas, S.A. e o glicerol bruto fornecido pelo Laboratório de Tecnologia Química, Professora Doutora Lúcia Vasconcelos do Instituto Superior de Engenharia do Porto.

Capítulo 2

2. Produção de monoglicerídeos

A primeira parte deste trabalho incide na esterificação de ácidos gordos com glicerol. Foram realizados ensaios de:

- Esterificação de ácidos gordos com glicerol, ambos da empresa SOCIPOLE SA, utilizando como catalisador o cloreto de zinco;
- Esterificação do ácido oleico puro proveniente na empresa INDINOR com glicerol puro da PANREAC – Química SAU sem catalisador;
- Esterificação do ácido oleico puro proveniente na empresa INDINOR com glicerol da SOCIPOLE SA e com o catalisador ácido p-tolueonossulfónico;
- Esterificação do ácido oleico puro proveniente na empresa INDINOR com glicerol da SOCIPOLE SA e como catalisador o cloreto de zinco.

Este capítulo descreve a caracterização das matérias-primas utilizadas nas reacções de esterificação, quanto à sua densidade, viscosidade, teor de água, teor de matéria mineral, teor de glicerol e índice de acidez. Depois da caracterização procedeu-se aos ensaios de esterificação. Estes tipos de ensaios de esterificação também se encontram descritos para uma melhor compreensão do seu processo bem como os resultados obtidos nos vários ensaios efectuados.

2.1. Materiais e Métodos de análise

Para a realização dos ensaios de esterificação foi utilizado:

- Glicerol fornecido pela empresa SOCIPOLE SA - O glicerol fornecido pela empresa SOCIPOLE SA foi obtido a partir da produção do biodiesel sendo posteriormente tratado pela empresa. O tratamento consistiu na separação dos sabões, neutralização, remoção do metanol e remoção parcial da água e separação dos sais precipitados;
- Glicerol puro – PANREAC – Química SAU.
- Ácidos Gordos fornecidos pela empresa SOCIPOLE SA – São ácidos gordos provenientes do glicerol bruto do processo de produção de biodiesel, por reacção dos sabões com ácido clorídrico;

- Ácido Oleico puro fornecido pela empresa INDINOR;
- Cloreto de Zinco comercial fornecido pela empresa SOCIPOLE SA;
- Ácido p-tolueonossulfônico comercial fornecido pela empresa INDINOR.

Teor de água

O teor de água foi determinado pelo método de Karl Fischer. É considerado um método rápido, seguro e confiável, independentemente do estado de agregação, do tipo de amostra e a presença de compostos voláteis.

Densidade

A densidade foi determinada pela utilização picnômetros de várias gamas, conforme a massa específica da amostra.

Viscosidade

Para a determinação da viscosidade foi utilizado o viscosímetro capilar Cannon-Fenske, recorrendo a vários tipos de viscosímetros com diferentes tubos capilares dependendo da viscosidade de cada amostra. Os ensaios foram realizados à temperatura de 40°C.

pH

O pH foi determinado, diluindo 20g de amostra em 100mL de água destilada recorrendo a um medidor de pH devidamente calibrado.

Matéria Mineral

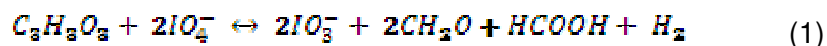
Para ter conhecimento da matéria mineral, uma massa conhecida de amostra foi colocada numa mufla a 800°C durante cerca de 4h. As cinzas são determinadas pelo resíduo inorgânico resultante da completa oxidação da matéria orgânica.

Teor de Glicerol

Foi necessário ter conhecimento do teor de glicerol na mistura fornecida para uma melhor compreensão dos resultados bem como o teor do glicerol puro.

Existem vários métodos analíticos para a determinação do teor de glicerol. Este pode ser analisado por cromatografia gasosa ou através de técnicas volumétricas.

O método utilizado foi o método do “Periodato” devido ao seu grau de confiança ser de 99%, ser repetível e de fácil aplicação. O glicerol na presença de periodato é oxidado a ácido fórmico segundo a reacção (1):



O ácido fórmico formado, que é equivalente ao glicerol presente na amostra, é determinado por titulação ácido-base, usando como indicador a fenolftaleína e o medidor de pH para detectar o ponto de equivalência da titulação. [19]

Reagentes: Ácido clorídrico, etilenoglicol, glicerol, metaperiodato de sódio, hidróxido de sódio e indicador fenolftaleína.

Procedimento:

Uma pequena quantidade de amostra (<0,5g) é diluída em 25mL de água destilada e neutralizada a mistura com NaOH/HCl 0,1N, com o auxílio de um medidor de pH. Seguidamente adiciona-se um volume adequado de uma solução de metaperiodato de sódio 10% (m/m) e agita-se vigorosamente no escuro durante 1 minuto. Acrescenta-se 10mL de uma solução de etilenoglicol 50% (m/m) e mantém-se o sistema no escuro sob agitação forte durante mais 5 minutos. No fim, titula-se a solução com NaOH utilizando fenolftaleína como indicador e um medidor de pH para um melhor controlo do ponto de viragem.

O teor de glicerol presente na amostra pode ser calculada por:

$$\% (m/m) = \frac{[NaOH] \times V_{gasto} \times M}{m_{amostra}} \times 100 \quad (2)$$

Em que:

- [NaOH] – Concentração da solução de NaOH utilizada como titulante (mol/L);
- V_{gasto} – Volume de NaOH gasto na titulação (L);
- M – Massa molar do glicerol (92,09g.mol⁻¹).

A quantidade de metaperiodato de sódio utilizada deve ser adequada à quantidade de amostra de glicerol de forma a garantir que, o que se introduz de metaperiodato de sódio é

suficiente para garantir que todo o glicerol presente na amostra reage. A quantidade de metaperiodato de sódio utilizada foi segundo a estequiometria da equação (1).

Índice de Acidez

Um parâmetro importante que deve ser determinado é o índice de acidez. Tem como objectivo determinar os ácidos gordos livres presentes nas gorduras. O teor de ácidos gordos livres é expresso em termos de acidez.

Reagentes: Hidróxido de potássio, Solução dissolvente constituída por volumes iguais de éter dietílico e álcool etílico a 95% (v/v) e fenolftaleína como indicador.

Procedimento:

Para a determinação deste parâmetro deve-se pesar a quantidade de amostra correspondente ao índice de acidez presumido, previamente lavada, com o objectivo de remover ácidos inorgânicos.

Tabela 2.1. 1 - Valores do peso da toma de ensaio de acordo com o índice de acidez presumido.

Índice de Acidez presumido	Peso da toma de ensaio (g)	Precisão da pesagem da toma de ensaio
<1	20,00	0,05
1 – 4	10,00	0,02
4 – 15	2,500	0,01
15 – 75	0,5000	0,001
>15	0,10000	0,0002

A pesagem é feita num erlenmeyer.

Dissolve-se a amostra em 50 a 100mL de mistura dissolvente, constituída por volumes iguais de éter dietílico e etanol. Titula-se, com agitação, com a solução de hidróxido de potássio 0,1N até à viragem do indicador (coloração carmim da fenolftaleína persistente durante pelo menos 10s).

O índice de acidez é calculado por:

$$I. A \text{ (mg}_{\text{KOH}}/\text{g}_{\text{amostra}}) = \frac{M \times V_{\text{gasto}} \times C}{m_{\text{amostra}}} \quad (3)$$

Em que:

- C – Concentração de hidróxido de potássio (mmol/mL);
- V_{gasto} – Volume de KOH gasto na titulação (mL);
- M – Massa molar do hidróxido de potássio ($56,11 \text{ mg} \cdot \text{mmol}^{-1}$);
- m – massa da amostra (g).

Esterificação

Os ensaios de esterificação foram realizados num reactor de vidro (balão de fundo plano) sobre uma placa de aquecimento equipada com agitação magnética. Associado ao balão encontrava-se um condensador que por sua vez se encontrava ligado a uma bomba de vácuo com o objectivo de remover a água formada na reacção. A monitorização da temperatura foi feita por meio de um termopar.

A figura 2.2.1 apresenta a instalação montada a nível laboratorial utilizada para os ensaios de esterificação.



Figura 2.1. 1 - Fotografia da instalação montada a nível laboratorial para os ensaios de esterificação.

Procedimento:

Pesou-se uma amostra de glicerol dentro do balão numa balança analítica e adicionou-se a quantidade de ácido gordo na proporção 1:3 (glicerol:ácidos gordos), tendo em conta a percentagem efectiva de glicerol e de ácidos gordos presentes nas misturas fornecidas. De

seguida acrescentou-se o catalisador, representando 1% da massa da mistura já existente no reactor. Posteriormente a mistura foi sujeita a aquecimento e agitação sobre a placa. No final do tempo de reacção determinou-se o índice de acidez da mistura.

Padronização da solução de Hidróxido de Potássio

A solução de hidróxido de potássio serviu como titulante para a determinação do índice de acidez das matérias-primas.

Reagentes: Ácido Benzóico

Procedimento:

Pesar 0,15g aproximadamente de ácido benzóico com uma pureza mínima de 99,9% (m/m) ou outro padrão primário, num copo de reacção de 150mL e dissolver em 50mL de 4-metilpentano-2-ona. Utilizar um medidor de pH para seguir a titulação.

A concentração da solução de hidróxido de potássio quando o ácido benzóico é utilizado como padrão primário, será determinada através da seguinte expressão:

$$C_{KOH} = \frac{1000 \times m_{AB}}{122,2 \times V} \quad (4)$$

Em que:

m_{AB} – massa de ácido benzóico (g);

V – Volume de solução de KOH necessária para atingir o ponto de equivalência (mL).

2.2. Resultados e Discussão

Neste ponto encontram-se os resultados relativamente à caracterização da matéria-prima e aos ensaios de esterificação efectuados.

Caracterização da matéria-prima

Na tabela 2.2.1. estão apresentados os resultados da caracterização do glicerol fornecido pela empresa SOCIOLE SA, do glicerol puro PANREAC – Química SAU, comparando com os valores da densidade e viscosidade retirados da literatura.

Tabela 2.2. 1 - Resultados da caracterização do glicerol da SOCIOLE e do glicerol puro comparando com valores retirados da literatura.

	Glicerol SOCIOLE	Glicerol Puro	Glicerol Literatura [20] e [21]
ρ (kg/m³)	1285,6	1235,9	1261,3
μ (mm².s)	62,8	37,5	30,6
pH	4,43	6,31	-
Teor de H₂O (%)	10,640	-	-
Teor de Cinzas (%_{base seca})	11,34	-	-
Teor de glicerol (%)	76,3	92,2	-

Analisando a tabela anterior pode-se verificar que tanto o glicerol fornecido pela SOCIOLE SA como o glicerol puro, apresentam densidades com uma pequena variação relativamente ao valor da densidade retirada da literatura. Esta variação deve-se à presença de água. No caso do glicerol da SOCIOLE SA o valor difere também devido à existência de sais dissolvidos.

Relativamente à viscosidade, apresentam valores bastante diferentes entre si. O glicerol da SOCIOLE SA, por apresentar uma quantidade de sais inorgânicos significativa (cinzas) presentes na sua constituição, a sua viscosidade é muito superior à viscosidade do glicerol puro e ao valor retirado da literatura.

A densidade das matérias-primas foi determinada à temperatura ambiente enquanto que a viscosidade foi determinada a 40°C.

Tanto o glicerol fornecido pela SOCIOLE SA como o glicerol puro apresentam um teor de glicerol elevado o que é bastante favorável para os ensaios realizados posteriormente.

Na tabela 2.2.2 estão apresentados os resultados da caracterização dos ácidos gordos fornecidos pela empresa SOCIOLE SA. O teor de ácidos gordos foi calculado com base no índice de acidez e considerando que todas as cadeias eram ácido oleico.

Tabela 2.2. 2 - Resultados da caracterização dos ácidos gordos da empresa SOCIPOLE.

Ácidos Gordos SOCIPOLE	
ρ (kg/m³)	901,8
μ (mm².s)	8,4
Teor de ácidos gordos (%)	20,83
I.A. (mg_{KOH}/g_{amostra})	40,63

O ácido oleico é um tipo de ácido gordo de cadeia longa possuindo 18 carbonos na sua estrutura. Por possuir uma dupla ligação entre os carbonos é considerado um ácido gordo insaturado.

O ácido oleico utilizado foi fornecido pela empresa Indinor e apresenta as características apresentadas na tabela 2.2.3.

Tabela 2.2. 3 - Resultados da caracterização do ácido oleico puro da empresa Indinor.

Ácido Oleico Puro	
Teor de ácidos gordos (%)	93,12
I.A. (mg_{KOH}/g_{amostra})	183,7

A mistura de ácidos gordos fornecida pela empresa SOCIPOLE SA, continha ácido clorídrico e 2,29% de metanol. À temperatura ambiente e com o decorrer do tempo, os ácidos gordos esterificaram formando ésteres metílicos. A razão pela qual a percentagem de ácidos gordos é tão baixo deve-se provavelmente a este facto. O que não acontece relativamente ao ácido oleico visto que ele é puro.

Comparando as Tabelas 2.2.2. e a 2.2.3. verifica-se que o valor do índice de acidez dos ácidos gordos da SOCIPOLE SA é baixo comparativamente ao ácido oleico. Verifica-se o mesmo com o teor de ácidos gordos/ácido oleico, porque o teor de ácidos gordos/ácido oleico foi calculado com base no respectivo índice de acidez, o que é normal, pois o índice de acidez e o teor de ácidos gordos estão relacionados entre si.

Foi também necessário determinar o índice de acidez dos dois catalisadores utilizados nas reacções de esterificação.

Na tabela 2.2.4 encontra-se apresentado o valor do índice de acidez do cloreto de zinco em solução aquosa e na tabela 2.2.5, o do catalisador ácido p-toluenossulfónico.

Na determinação de ambos os valores do índice de acidez, utilizou-se como solução dissolvente, água destilada procedendo do mesmo modo como se encontra explicado no ponto 2.1 (materiais e métodos de análise).

Tabela 2.2. 4 – Índice de acidez do catalisador cloreto de zinco.

	Cloreto de Zinco
I.A. (mg_{KOH}/g_{amostra})	687,7

Tabela 2.2. 5 – Índice de acidez do catalisador ácido p-toluenossulfónico.

	Ácido p-toluenossulfónico
I.A. (mg_{KOH}/g_{amostra})	218,3

O valor do índice de acidez do cloreto de zinco é bastante elevado demonstrando que em solução aquosa, tem um carácter bastante ácido e, apesar de o valor ser bastante mais baixo, o índice de acidez do catalisador ácido p-toluenossulfónico comprova também um carácter suficientemente ácido.

Esterificação de ácidos gordos com glicerol

Foram realizados vários ensaios de esterificação utilizando as várias matérias-primas disponíveis. Na tabela 2.2.6 estão apresentados as características principais das matérias-primas utilizadas para cada ensaio bem como as dos catalisadores e os resultados obtidos relativamente ao índice de acidez e à conversão de ácidos gordos ou de ácido oleico na mistura final. Os cálculos encontram-se apresentados no anexo A.2. A conversão foi calculada com base na variação do índice de acidez. No cálculo foi efectuada a correcção da contribuição do catalisador para o índice de acidez das misturas.

A primeira reacção efectuada foi a esterificação de ácidos gordos com glicerol, ambos da SOCIPOLE SA utilizando como catalisador o cloreto de zinco. Este ensaio de esterificação foi submetido a uma temperatura de 114,3°C e o tempo de reacção foi de 4h35min.

Na segunda esterificação utilizou-se o ácido oleico puro da INDINOR com glicerol puro sem catalisador. O tempo de reacção foi de 4h e a mistura foi submetida a uma temperatura de 118°C ao longo do ensaio. O objectivo deste ensaio foi observar qual a conversão que se poderia obter se a reacção se desse sem catalisador.

A esterificação do ácido oleico puro da INDINOR com glicerol da SOCIPOLE SA com o catalisador ácido p-toluenossulfónico (3ª esterificação) foi submetida a uma temperatura de 106,3°C durante um tempo de reacção de 4h30min.

Por fim foi realizado a esterificação do ácido oleico da INDINOR com glicerol da SOCIPOLE SA e como catalisador o cloreto de zinco. O ensaio deu-se por terminado ao fim de 4h30min e durante este tempo a mistura foi submetida a uma temperatura de 107,4°C.

Tabela 2.2. 6 – Características das matérias-primas utilizadas nas reações de esterificação e resultados obtidos.

		Glicerol	Ácidos Gordos	Ácido Oleico	Catalisador	Mistura Final
1º Esterificação	Empresa/Marca	SOCIPOLE	SOCIPOLE	-	SOCIPOLE	-
	Origem	Produção de Biodiesel	Glicerol bruto	-	-	-
	Descrição/Pureza	76,29%	20,83%	-	ZnCl ₂ (Comercial)	-
	I.A. (mg _{KOH} /g _{amostra})	-	40,63	-	687,66	9,76
	Conversão _{AG} (%)	-	-	-	-	93,59
2º Esterificação	Empresa/Marca	PANREAC	-	INDINOR	-	-
	Origem	-	-	-	-	-
	Descrição/Pureza	Puro (92,18%)	-	Puro	-	-
	I.A. (mg _{KOH} /g _{amostra})	-	-	183,70	-	148,72
	Conversão _{AO} (%)	-	-	-	-	10,63
3º Esterificação	Empresa/Marca	SOCIPOLE	-	INDINOR	INDINOR	-
	Origem	Produção de Biodiesel	-	-	-	-
	Descrição/Pureza	76,29%	-	Puro	CH ₃ C ₆ H ₄ SO ₃ H (Comercial)	-
	I.A. (mg _{KOH} /g _{amostra})	-	-	183,70	218,25	34,97
	Conversão _{AO} (%)	-	-	-	-	80,69
4º Esterificação	Empresa/Marca	SOCIPOLE	-	INDINOR	SOCIPOLE	-
	Origem	Produção de Biodiesel	-	-	-	-
	Descrição/Pureza	76,29	-	Puro	ZnCl ₂ (Comercial)	-
	I.A. (mg _{KOH} /g _{amostra})	-	-	183,70	687,66	66,98
	Conversão _{AO} (%)	-	-	-	-	61,45

No final do tempo de reacção do primeiro ensaio de esterificação, a mistura não apresentava homogeneidade, tendo duas fases distintas, uma líquida e outra em forma de gel. A fase em forma de gel com o passar do tempo, o seu aspecto alterou-se ficando cada vez mais dura e mais escura por isso a fase analisada foi a fase líquida. A conversão dos ácidos gordos a mono, di e triglicerídeos foi de 93,59%. Tendo em conta a percentagem efectiva de glicerol e de ácidos gordos presentes, a proporção molar glicerol/ácidos gordos, para este ensaio, foi de 1,2:1 e não 1:3, favorecendo o consumo de ácidos gordos. Por esta razão é que a conversão é tão elevada. O mesmo não se verificou nos restantes ensaios estando concordantes as razões molares utilizadas (1:3).

A mistura final obtida no segundo ensaio de esterificação apresentava homogeneidade e uma cor clara. Verificou-se que a conversão do ácido oleico no fim do ensaio, 10,63%, não foi muito significativa pelo que se pode concluir que houve uma pequena formação de mono, di e triglicerídeos, o que era previsível pois neste ensaio não foi utilizado catalisador.

No final do terceiro ensaio de esterificação, a mistura era homogénea e de cor clara. A diminuição do índice de acidez foi notável resultando numa conversão do ácido oleico de 80,69%.

No final do quarto ensaio de esterificação, a mistura apresentava homogeneidade. A conversão do ácido oleico foi de 61,45%.

Comparando os ensaios de esterificação, onde se utilizou ácido oleico e glicerol da SOCIPOLE SA, variando o catalisador, verificou-se que o ácido p-toluenossulfónico funcionou melhor do que o cloreto de zinco, pois conseguiu-se uma melhor conversão em condições de reacção semelhantes.

Em todos os ensaios realizados com o ácido oleico a mistura final apresentava homogeneidade, sendo mais fácil caracterizá-la. No único ensaio realizado com os ácidos gordos da SOCIPOLE SA a mistura final apresentou duas fases, sugerindo a existência de reacções paralelas à esterificação, que produziram compostos poliméricos que se separaram dando origem a uma fase sólida.

Estes resultados podem ser comparados num estudo realizado por Zhou, Beltramini, Fan e G.Q.Lu em que o objectivo foi a determinação da conversão do glicerol em carbonato de glicerol e outros produtos químicos utilizados na oxidação selectiva, na desidratação e gaseificação, na transesterificação e esterificação. [14]

O facto do controlo da reacção ter sido feito só através do índice de acidez não permitiu distinguir os monoglicerídeos dos diglicerídeos ou dos triglicerídeos.

2.3. Conclusão

A reacção de esterificação onde aparentemente se obteve uma melhor conversão foi no primeiro ensaio de esterificação de ácidos gordos com glicerol, ambos da SOCIPOLE SA. Mas não serviu como termo de comparação com os outros ensaios devido à formação de compostos poliméricos indesejáveis.

A utilização do catalisador ácido p-toluenossulfónico foi mais favorável do que a utilização do cloreto de zinco.

Tendo em conta que as condições experimentais neste trabalho, temperatura e tempo de reacção, foram mais desfavoráveis, os resultados obtidos, comparando a conversão de ácidos gordos, são semelhantes aos publicados por diversos autores. [14]

No entanto, não foi possível determinar a selectividade dos monoglicéridos dada a limitação verificada na caracterização do produto.

Capítulo 3

3. Esterificação dos Ácidos Gordos com metanol

Nesta parte do trabalho foram analisados os ensaios das reacções de esterificação usando diferentes tipos de ácidos gordos:

- Ácidos gordos fornecidos pela empresa SOCIPOLE SA;
- Ácidos gordos derivados dos sabões do glicerol fornecido pelo Laboratório de Tecnologia Química, Professora Doutora Lúcia Vasconcelos do Instituto Superior de Engenharia do Porto;
- Ácidos gordos derivados dos sabões do glicerol bruto, fornecido pela empresa SOCIPOLE SA.

Este capítulo descreve a obtenção dos ácidos gordos a partir dos sabões do glicerol, a reacção de esterificação de ácidos gordos, o método de análise “Cold Filter Plugging Point” (CFPP) e a análise por cromatografia gasosa dos ésteres metílicos.

Por fim são apresentados os resultados dos vários ensaios de esterificação efectuados.

3.1. Material e Métodos de análise

Para a realização dos ensaios de esterificação foi utilizado:

- Ácidos gordos fornecidos pela empresa SOCIPOLE SA;
- Ácidos gordos derivados dos sabões do glicerol fornecido pelo Laboratório de Tecnologia Química, Professora Doutora Lúcia Vasconcelos do Instituto Superior de Engenharia do Porto de Tecnologia;
- Ácidos gordos derivados dos sabões do glicerol bruto, fornecido pela empresa SOCIPOLE SA;
- Metanol comercial;
- Ácido sulfúrico comercial.

Produção de ácidos gordos a partir do glicerol

O glicerol fornecido pelo Laboratório de Tecnologia Química, Professora Doutora Lídia Vasconcelos do Instituto Superior de Engenharia do Porto, teve origem em projectos realizados em anos anteriores e o glicerol da SOCIPOLE SA é o subproduto da produção de biodiesel sem sofrer qualquer tratamento pela empresa (glicerol bruto).

Os ácidos gordos tiveram origem nos sabões existentes no glicerol e foram obtidos por reacção com ácido sulfúrico.

Material: Glicerol, ácido sulfúrico.

Procedimento:

Inicialmente pesou-se uma certa quantidade de glicerol e de seguida, sob agitação, foi adicionado o ácido sulfúrico de forma a baixar o pH até aproximadamente dois com ajuda de um medidor de pH devidamente calibrado.

A mistura foi transferida para uma ampola, deixando em repouso o tempo suficiente para que as duas fases formadas ficassem bem distintas. A fase inferior era constituída essencialmente por glicerol e a fase superior por ácidos gordos com se pode verificar na figura 3.1.1. Depois da separação das fases, lavou-se a fase de ácidos gordos com água quente de forma a retirar os ácidos inorgânicos e pesou-se os mesmos com o objectivo de conhecer a quantidade produzida de ácidos gordos a partir do glicerol.



Figura 3.1. 1 – Produção de ácidos gordos a partir dos sabões do glicerol.

Esterificação

A reacção de esterificação consiste na obtenção de ésteres a partir da reacção entre um ácido gordo e um álcool de cadeia curta (metanol ou etanol), formando água como subproduto, via catálise ácida.

Material: Ácidos gordos, metanol, ácido sulfúrico.

Procedimento:

Pesou-se uma certa quantidade de ácidos gordos num frasco de reacção e juntou-se a quantidade de metanol em excesso (razão molar de 1:3). O catalisador utilizado foi o ácido sulfúrico representando 1% da quantidade de ácidos gordos utilizada.

A mistura foi submetida a uma temperatura de 65°C sob agitação forte, a 120rpm, num banho durante um determinado tempo de reacção.

No final do tempo estipulado foi necessário retirar os ácidos inorgânicos da mistura através da lavagem com água quente. Para retirar água presente na mistura final, juntou-se à quantidade de ácidos gordos esterificados, 1% de óxido de magnésio e colocou-se sob agitação durante 15 minutos. No final filtrou-se a solução para de seguida proceder à análise do índice de acidez dos ácidos gordos esterificados e examinar por cromatografia gasosa os ésteres metílicos formados.

CFPP

Cold Filter Plugging Point (CFPP) ou Temperatura Limite de Filtrabilidade (TLF) é a temperatura mais alta, expressa em graus centígrados, 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 porque, em países de clima frio, previne o entupimento dos motores do congelamento dos combustíveis.

Procedimento:

Inicialmente foi necessário proceder à limpeza do equipamento que consistiu na pré-lavagem com acetona do sistema de filtração, seguida da secagem com ar filtrado.

De seguida filtrou-se uma toma de aproximadamente 50mL 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.

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 o CFPP da amostra.

Por fim deixou-se a amostra fundir e procedeu-se a uma nova lavagem do sistema conforme se encontra explicado no início.

Percentagem de ésteres (cromatografia gasosa)

A cromatografia gasosa tem sido o método mais amplamente utilizado nas análises do biodiesel, por se tratar de um método de grande precisão na quantificação de componentes minoritários. Contudo, este é um método muito sensível a flutuações da linha de base, oscilações de sinais e envelhecimento das amostras.

Nesta parte do trabalho foram analisados qualitativamente os ésteres metílicos (FAMES) formados depois dos ensaios de esterificação.

Análise qualitativa:

O tempo de retenção é característico de um composto e depende da sua solubilidade na fase estacionária. Seria portanto razoável concluir que se poderá identificar os componentes de uma mistura por comparação directa com os dados de retenção obtidos para compostos padrão, ou com os dados publicados na literatura. Contudo, o tempo de retenção depende da temperatura da coluna, do caudal do gás de arraste, do comprimento da coluna e do tipo de fase estacionária.

Características do Cromatografo GC 1000 DPC:

- Coluna capilar em que a fase estacionária é “TR-WAX” com 30m de comprimento, 0.32m de diâmetro interno e 0.25 μ m de espessura de enchimento;
- Detector FID: split-splitless;
- Software CSW32;

Condições:

- Hidrogénio – 0,7 bar, baixando gradualmente depois da ignição para 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 injecto – 250°C;
- Temperatura do detector – 250°C;
- Caudal do gás de arrasto – 1 mL/min.

Material: solução padrão (Metil-heptadecanoato em heptano), ésteres metílicos de ácidos gordos padrão.

Procedimento:

Inicialmente preparou-se as amostras, diluindo em 2mL de solução padrão 0,1g de amostra, aproximadamente.

Injectou-se a quantidade de amostra suficiente (μL) na coluna e esperou-se o tempo suficiente para que decorra a análise dos constituintes da amostra.

Analizou-se o cromatograma considerando as áreas dos picos reprodutíveis entre o tempo, aproximadamente, 1,91minutos, correspondente ao éster do ácido gordo C14:00 e o tempo, aproximadamanet, 16,28minutos, correspondente ao éster do ácido gordo C24:00.

3.2. Resultados e Discussão

Caracterização da matéria-prima

Na caracterização dos ácidos gordos provenientes da SOCIPOLE SA foi determinada por cromatografia gasosa, a percentagem mássica de ésteres metílicos (tabela 3.2.1). A restante caracterização encontra-se descrita no Capítulo 2.

Tabela 3.2. 1 – Percentagem de ésteres metílicos presentes nos ácidos gordos da SOCIPOLE.

Ácidos Gordos SOCIPOLE	
Ésteres metílicos (%)	65,91

Os ácidos gordos fornecidos pela SOCIPOLE SA, já continham, inicialmente, uma elevada percentagem de ésteres metílicos isto porque estes ácidos gordos são provenientes do glicerol bruto do processo de produção de biodiesel, por reacção dos sabões com ácido clorídrico, assim esta fase já continha um determinado teor de biodiesel e alem disso ainda continha ácido clorídrico e metanol que com o decorrer do tempo, os ácidos gordos esterificaram formando ésteres metílicos.

Os ácidos gordos que tiveram origem nos sabões do glicerol do Laboratório de Tecnologia Química, Professora Doutora Lídia Vasconcelos do Instituto Superior de Engenharia do Porto foram caracterizados relativamente à quantidade de ácidos gordos

livres presentes na mistura e com o valor obtido foi possível calcular o teor de ácidos gordos. O resultado encontra-se apresentado na tabela 3.2.2.

Tabela 3.2. 2 - Valor do índice de acidez e do teor de ácidos gordos proveniente dos sabões do glicerol do Laboratório de Tecnologia.

	Ácidos Gordos
I.A. (mg_{KOH}/g_{amostra})	112,8
Teor de ácidos gordos (%)*	56,80

*Expresso em ácido oleico

Estes ácidos gordos formados só foram caracterizados relativamente ao índice de acidez. Este valor é consideravelmente elevado o que mostra que a quantidade de ácidos gordos livres é satisfatória.

Sendo o valor do teor de ácidos gordos calculado com base no índice de acidez, o valor obtido também é relativamente satisfatório.

Foi caracterizado o glicerol bruto fornecido pela empresa SOCIPOLE SA. Também se procedeu à caracterização das duas fases formadas depois da acidificação, os ácidos gordos e o glicerol. Este glicerol foi previamente filtrado para a remoção dos sais precipitados. Os valores obtidos encontram-se na tabela 3.2.3.

Tabela 3.2. 3 – Caracterização do glicerol bruto da empresa SOCIPOLE bem com a caracterização do glicerol e dos ácidos gordos formados, depois da adição do ácido sulfúrico.

	Glicerol Bruto	Glicerol Formado	Ácidos Gordos
ρ (kg/m³)	1021,1	1064,4	908,4
μ (mm².s)	28,5	5,4	14,9
Teor de H₂O (%)	5,62	11,88	10,53
Teor de glicerol (%)	38,87	59,42	-
I.A. (mg_{KOH}/g_{amostra})	5,98	-	118,5
Teor de ácidos gordos (%)*	-	-	59,70
Ésteres metílicos (%)	-	-	38,83

*Expresso em ácido oleico

Para a realização desta parte do trabalho, a caracterização do glicerol não é de grande importância, visto que a matéria-prima com que se efectuou os ensaios foram os ácidos gordos. A caracterização do glicerol foi a título de curiosidade.

Os valores obtidos na caracterização dos ácidos gordos encontram-se dentro dos parâmetros previstos, seu índice de acidez é elevado, o que mostra que é constituído por uma grande quantidade de ácidos gordos livres (59,70%).

Esterificação de ácidos gordos com metanol

Foram realizados vários ensaios de esterificação de ácidos gordos/ácido oleico com metanol analisando posteriormente o índice de acidez da mistura e os ésteres metílicos formados por cromatografia gasosa.

Esterificação dos ácidos gordos provenientes da SOCIPOLE SA

Com estes ácidos gordos foram realizadas duas reacções de esterificação, A1 e A2, com diferentes tempos de reacção. Em cada reacção foram efectuados dois ensaios. Os ésteres metílicos formados foram analisados por cromatografia gasosa relativamente à reacção A2 do segundo ensaio.

Reacção A1

Foi realizado um ensaio de esterificação durante 21h50min à temperatura de 65°C, continuando o processo por mais 20h10min à mesma temperatura fazendo um total de 42horas.

Neste ensaio utilizou-se a quantidade molar de metanol em excesso relativamente à quantidade de ácidos gordos utilizada (1:4). Os valores encontram-se na tabela 3.2.4.

Tabela 3.2. 4 - Valores de índice de acidez dos ácidos gordos provenientes da SOCIPOLE, antes e depois da reacção de esterificação.

	Antes da Reacção	Depois da Reacção	
		21h50min	42horas
I.A. (mg _{KOH} /g _{amostra})	40,63	3,23	3,01

O índice de acidez dos ácidos gordos desceu consideravelmente das primeiras 21h50min, mantendo-se quase igual ao fim das 42horas. Isto demonstra que quase todos os ácidos gordos livres esterificaram formando ésteres metílicos nas primeiras 21h50min.

Reacção A2

Foi efectuado um ensaio de esterificação com os ácidos gordos durante 20h38min analisando posteriormente o índice de acidez e continuou-se a esterificação por mais 20h29min. As condições de trabalho (temperatura, agitação, quantidade de metanol) foram as mesmas que na reacção A1. Os valores encontram-se apresentados na tabela 3.2.5.

Também foi analisado, por cromatografia gasosa, os ésteres metílicos formados no segundo ensaio.

Tabela 3.2. 5 - Valores obtidos dos ácidos gordos provenientes da SOCIPOLE, antes e depois da reacção de esterificação.

	Antes da Reacção	Depois da Reacção	
		20h38min	41h7min
I.A. (mg _{KOH} /g _{amostra})	40,63	2,98	2,24
Ésteres metílicos (%)	65,91	-	90,36

O índice de acidez da mistura final manteve-se quase igual ao fim de 41h7min relativamente ao índice de acidez obtido nas primeiras 20h38min, visto que neste tempo de reacção a maior parte dos ácidos gordos livres esterificaram formando os ésteres metílicos.

Neste caso o índice de acidez teve um maior decréscimo do que na reacção A1.

Para a análise dos ésteres metílicos formados no segundo ensaio recorreu-se à cromatografia gasosa. Analisando o cromatograma do segundo ensaio da esterificação dos ácidos gordos provenientes da empresa SOCIPOLE SA da reacção A2 conclui-se que a percentagem de ésteres metílicos existentes na mistura final é elevada. Mas a formação de ésteres metílicos na reacção não foi muito grande visto que na mistura inicial, já existe uma percentagem considerável.

Também foram caracterizados os ésteres metílicos da reacção A2, segundo ensaio quanto à sua densidade, viscosidade e CFPP. Os valores encontram-se na tabela 3.2.6.

Tabela 3.2. 6 - Caracterização dos ácidos gordos da SOCIPOLE antes e depois da esterificação da reacção A2, segundo ensaio.

	Antes da Reacção A2	Depois da Reacção A2
ρ (kg/m ³)	901,8	898,9
μ (mm ² .s)	8,44	4,91
CFPP (°C)	-	-5

Tanto a densidade como a viscosidade da mistura final diminuíram isto porque os compostos formados na reacção de esterificação possuem características diferentes dos ácidos gordos utilizados e encontram-se de acordo com as normas europeias (Anexo C).

O valor do CFFP de -5°C mostra que os ácidos gordos que compõem a matéria-prima usada nestes ensaios, são maioritariamente insaturados.

Esterificação dos ácidos gordos provenientes do glicerol do Laboratório de Tecnologia, ISEP

Foram efectuados diferentes ensaios de esterificação alterando os tempos de reacção mantendo fixo a temperatura, 65°C. Foi determinando o índice de acidez no final de cada esterificação, o rendimento definido como sendo a massa da fase rica em ésteres seca por massa de matéria-prima (com 56,80% de ácidos gordos) e a conversão calculada com base no índice de acidez. Os valores obtidos encontram-se na tabela 3.2.7.

Tabela 3.2. 7 – Valores dos ensaios de esterificação com os ácidos gordos provenientes dos sabões do glicerol do Laboratório de Tecnologia.

	Antes da Reacção	Depois da Reacção			
		1h	3h	6h	22h
I.A (mg _{KOH} /g _{amostra})	112,8	30,08	13,71	8,54	6,79
η (% mássica)	-	62,58	71,06	70,30	66,57
X _{AG} (%)	-	83,32	91,37	94,68	95,99

Ao fim de uma hora o índice de acidez diminuiu consideravelmente mas ainda apresenta um valor elevado ou seja uma presença elevada de ácidos gordos livres ainda por esterificar. Analisando os outros ensaios pode-se concluir que o índice de acidez diminui quanto maior for o tempo de reacção sendo o melhor tempo de 22h. Mas mesmo ao fim de

22h, a mistura ainda contém uma quantidade considerável de ácidos gordos livres não esterificados.

O rendimento variou entre 62,58% e 71,06%. Estas variações são explicadas pelo processo de separação das fases, pelo processo de secagem, onde ocorre sempre perdas consideráveis.

Relativamente às conversões, o seu valor aumenta consoante o aumento do tempo de reacção. No entanto, estes valores são, talvez, empolados pois o número de moles de ácidos gordos na amostra final é menor devido às perdas já referidas.

Na figura 3.2.1 encontram-se apresentados os vários ensaios de esterificação dos ácidos gordos provenientes dos sabões do glicerol do laboratório de Tecnologia Química, Professora Doutora Lídia Vasconcelos do Instituto Superior de Engenharia do Porto.

Em todos os ensaios efectuados, o produto era constituído por uma única fase e depois de seco e filtrado apresentava uma cor de mel mas límpida como se pode verificar na figura 3.2.1.

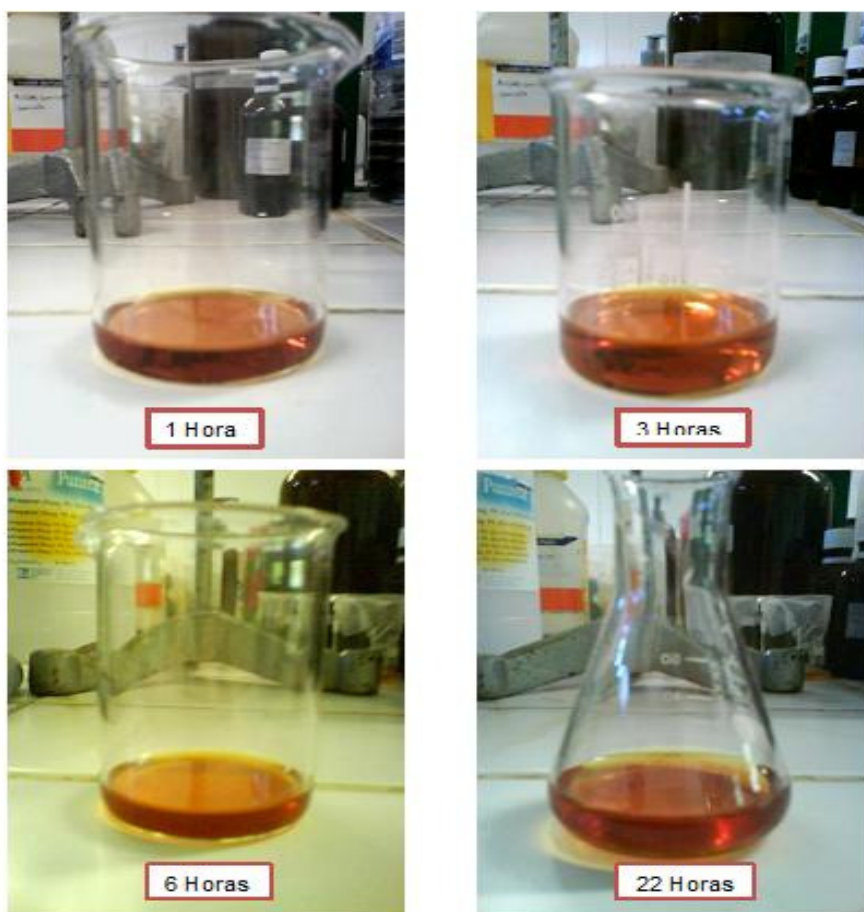


Figura 3.2. 1 – Ensaio de esterificação dos ácidos gordos provenientes dos sabões do glicerol do Laboratório de Tecnologia.

Foram analisados por cromatografia os diferentes produtos dos ensaios de esterificação efectuados para se obter a percentagem de ésteres metílicos. A análise do ensaio de 22h por cromatografia gasosa foi efectuada mais ou menos um mês depois do ensaio de esterificação, estando por isso já degradado. Sendo assim, o resultado não é fiável.

Analisando os diferentes cromatogramas foi possível obter o gráfico da figura 3.2.2 representando as percentagens dos ésteres metílicos dos diferentes ensaios dos ácidos gordos provenientes dos sabões do glicerol do Laboratório de Tecnologia Química, Professora Doutora Lídia Vasconcelos do Instituto Superior de Engenharia do Porto.

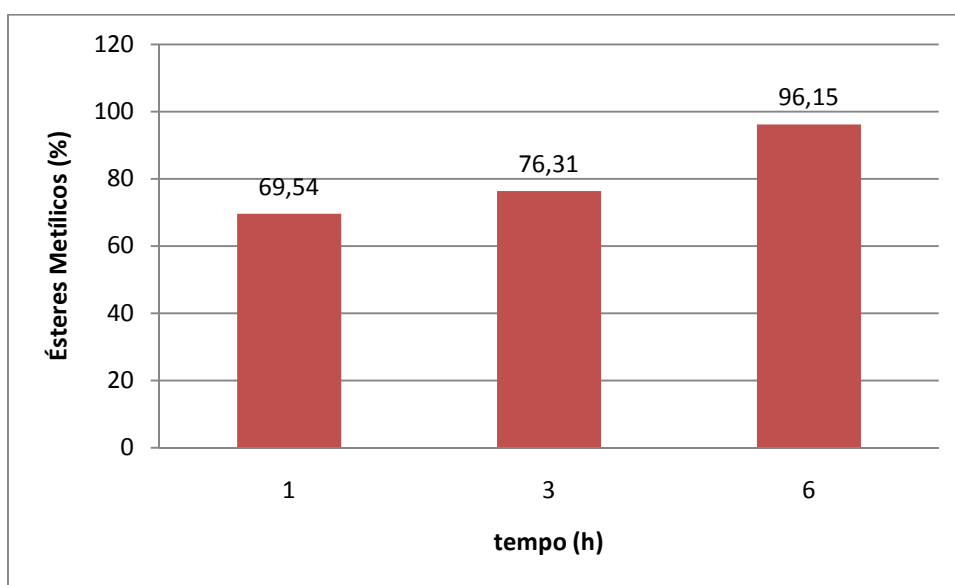


Figura 3.2. 2 - Gráfico representativo da percentagem de ésteres metílicos em função do tempo, relativamente aos ensaios de esterificação dos ácidos gordos provenientes dos sabões do glicerol do Laboratório de Tecnologia.

Como já foi referido a percentagem de ésteres metílicos na reacção de esterificação é influenciada pela quantidade de álcool, quantidade e tipo de catalisador, pelo aumento da temperatura e pelo tempo de reacção. Neste caso a variável foi o tempo de reacção.

Analisando o gráfico da figura 3.2.2 verifica-se que a percentagem de ésteres metílicos aumenta com o aumento do tempo de reacção como era previsto.

O ensaio com um tempo de reacção de uma hora apresentou um teor de ésteres de 69,54% enquanto o de três horas foi de 76,31%, aumentando novamente para 96,15% ao fim de seis horas.

Comparando os dois primeiros ensaios de reacção, a percentagem de ésteres metílicos não é muito diferente enquanto ao final das seis horas esta já é notável.

Esterificação dos ácidos gordos derivados do glicerol bruto fornecido pela empresa SOCIPOLE SA

Com estes ácidos gordos foram realizados dois tipos de ensaios:

- B1 – Variação do tempo;
- B2 – Variação da quantidade de metanol.

Ensaio B1

Foram efectuados diferentes ensaios de esterificação durante diferentes tempos de reacção mantendo fixo a temperatura, 65°C. No final foi determinado o índice de acidez de cada ensaio e a análise dos ésteres metílicos por cromatografia gasosa. Os valores do índice de acidez, do rendimento mássico e da conversão de ácidos gordos, encontram-se apresentados na tabela 3.2.8.

Tabela 3.2. 8 - Valores dos ensaios de esterificação com ácidos gordos provenientes dos sabões do glicerol bruto da SOCIPOLE.

	Antes da Reacção	Depois da Reacção			
		1h	3h	6h	22h
I.A. (mg _{KOH} /g _{amostra})	118,5	62,39	56,97	20,99	7,71
η (% mássica)	-	66,00	67,63	71,46	67,40
X _{AG} (%)	-	65,28	67,84	87,35	95,62

Tal como na esterificação dos ácidos gordos provenientes dos sabões do glicerol do Laboratório de Tecnologia Química, Professora Doutora Lídia Vasconcelos, o índice de acidez destes ácidos gordos provenientes dos sabões do glicerol bruto da SOCIPOLE SA, diminui com o aumento de tempo de reacção, ou seja ao final de 22h a quantidade de ácidos gordos livres a esterificar é muito menor que ao fim de uma hora de reacção. Mesmo assim seria necessário mais tempo para que a conversão de ácidos gordos livres em ésteres metílicos fosse maior.

O rendimento variou entre 66,00% e 71,46%. Estas variações são explicadas, novamente, pelo processo de separação das fases, pelo processo de secagem, onde ocorre sempre perdas consideráveis.

Relativamente às conversões, o seu valor aumenta consoante o aumento do tempo de reacção. Como já foi referido nos ensaios efectuados anteriormente, estes valores são, talvez, emolpados pois o número de moles de ácidos gordos na amostra final é menor devido às perdas já referidas.

Na figura 3.2.3 encontram-se apresentados os vários ensaios de esterificação dos ácidos gordos provenientes dos sabões do glicerol bruto da SOCIPOLE SA. Em todos os ensaios efectuados, o produto era constituído por uma única fase e depois de seco e filtrado apresentava uma cor bastante escura como se pode verificar na figura 3.2.3.

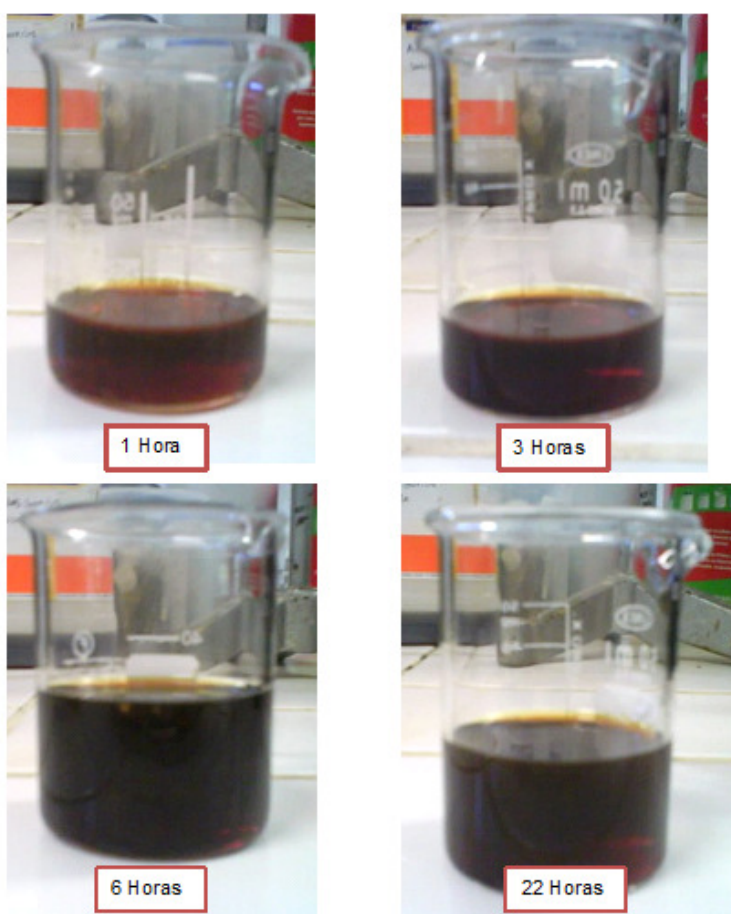


Figura 3.2. 3 - Ensaios de esterificação dos ácidos gordos provenientes dos sabões do glicerol bruto da SOCIPOLE.

No final foram analisados por cromatografia os diferentes ensaios de esterificação para se obter a percentagem de ésteres metílicos.

Analisando os diferentes cromatogramas obtidos foi possível obter o gráfico da figura representando as conversões dos diferentes ensaios dos ácidos gordos provenientes dos sabões do glicerol bruto fornecido pela SOCIPOLE SA.

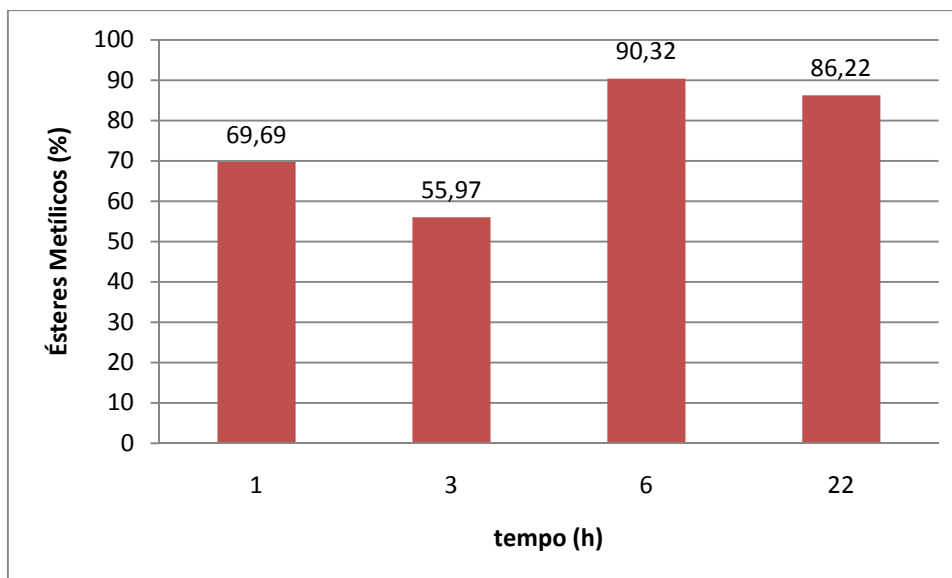


Figura 3.2. 4 - Gráfico representativo da percentagem de ésteres metílicos em função do tempo, relativamente aos ensaios de esterificação dos ácidos gordos provenientes dos sabões do glicerol bruto da SOCIPOLE.

Analisando os gráfico da figura 3.2.4 a percentagem obtida de ésteres metílicos não aumenta gradualmente como seria previsto. Quanto maior foi o tempo de reacção, menor foi o índice de acidez do produto, então maior deveria ser a percentagem de ésteres metílicos presentes na mistura final.

O ensaio de uma hora apresentou uma percentagem de ésteres metílicos de 69,69% enquanto o de três horas apresentou 55,97%, aumentando para 90,32% ao fim de seis horas e diminuindo novamente para 86,22% ao fim de vinte e duas horas. Comparando o gráfico da figura 3.2.2 com o gráfico da figura 3.2.4, verifica-se que ao fim de uma hora, a percentagem de ésteres metílicos na mistura final é quase igual. Comparando os ensaios de seis horas, a percentagem de ésteres metílicos é quase a mesma nos dois casos.

Como só foram efectuados um ensaio para cada reacção de esterificação, não se pode tirar uma conclusão satisfatória para estes resultados, seria então necessário existir réplicas de cada ensaio de esterificação. A repetição destes ensaios não foi possível, devido à degradação dos ácidos gordos com o decorrer do tempo. Quando foi necessário a sua repetição, foi efectuada uma nova análise dos ácidos gordos provenientes dos sabões do glicerol bruto da SOCIPOLE SA e obteve-se os resultados apresentados na tabela 3.2.9.

Tabela 3.2. 9 – Valores obtidos da primeira e da segunda análise dos ácidos gordos do glicerol bruto.

	Ácidos Gordos	
	Primeira análise	Segunda análise
I.A. ($\text{mg}_{\text{KOH}}/\text{g}_{\text{amostra}}$)	118,5	45,83
Ésteres metílicos (%)	38,83	9,53

Comparando os valores obtidos da segunda análise com os valores da primeira análise conclui-se que a degradação dos ácidos gordos foi notória, não sendo possível a sua utilização para novos ensaios. A análise destes ácidos gordos por cromatografia gasosa também comprova isto mesmo através dos cromatogramas apresentados na figura 3.2.5.

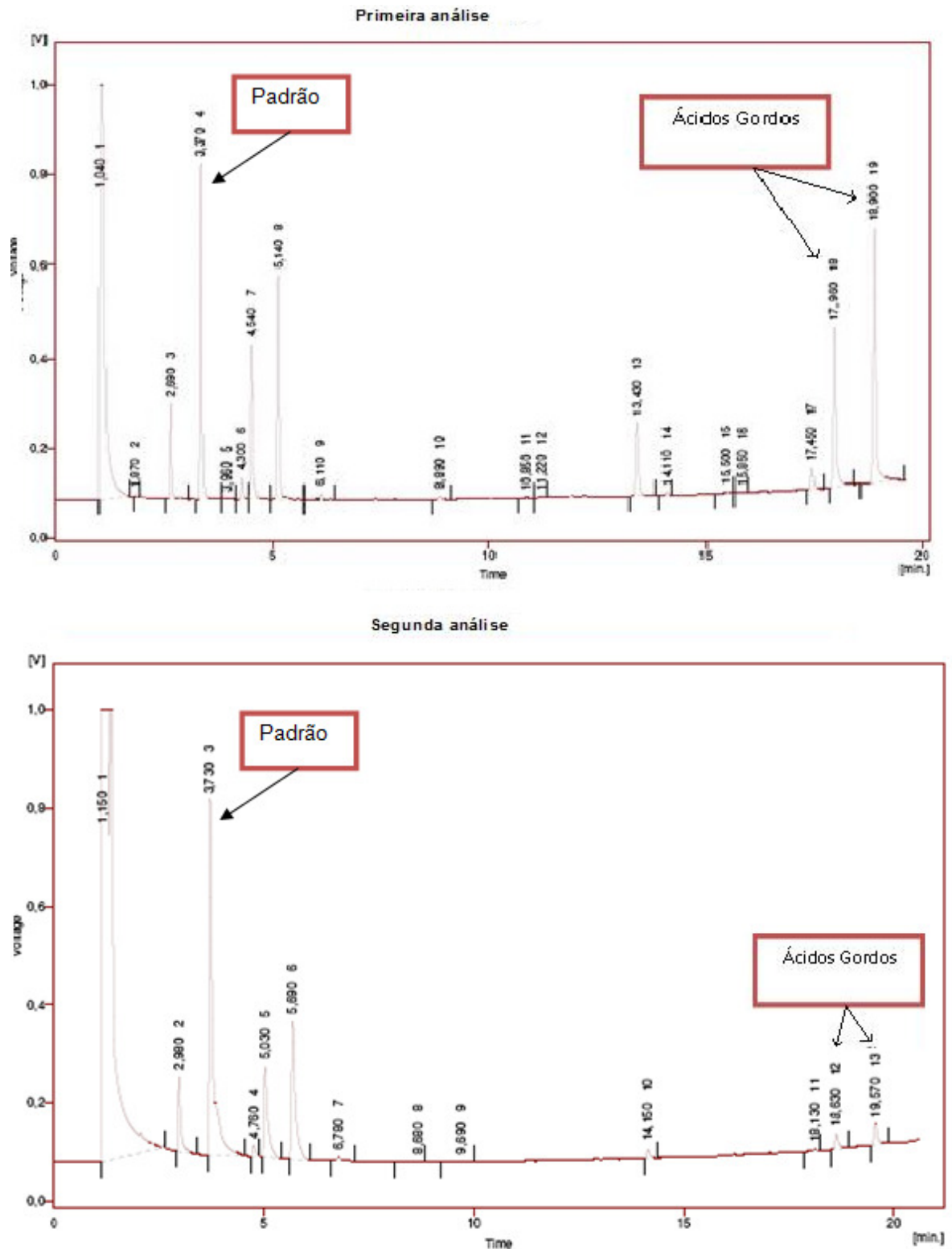


Figura 3.2. 5 – Cromatogramas dos ácidos gordos do glicerol bruto da SOCIPOLE.

Analisando ambos os cromatogramas obtidos, verifica-se que a quantidade de ácidos gordos é muito menor na segunda análise do que na primeira, comprovando a sua degradação com o decorrer do tempo.

Ensaio B2

Foram efectuados diferentes ensaios de esterificação variando a quantidade de metanol durante o mesmo tempo de reacção, 22horas, e à temperatura de 65°C. No final foi determinado o índice de acidez de cada reacção e foi efectuada a análise dos ésteres metílicos por cromatografia gasosa. Os valores encontram-se apresentados na tabela 3.2.10.

Tabela 3.2. 10 - Índice de acidez dos ácidos gordos provenientes dos sabões do glicerol bruto da SOCIPOLE.

	Antes da Reacção	Depois da Reacção		
		1:3	1:6	1:9
I.A. ($\text{mg}_{\text{KOH}}/\text{g}_{\text{amostra}}$)	118,53	6,05	4,92	4,02
η (% mássica)	-	72,15	75,82	74,19
X_{AG} (%)	-	96,32	96,85	97,49

Analisando os resultados obtidos verifica-se que a diminuição de ácidos gordos livres presentes na mistura final foi significativa. No entanto, ao contrário do que se era de esperar, o aumento da quantidade de metanol não influenciou muito na diminuição do índice de acidez da mistura final de cada ensaio.

O rendimento variou entre 72,15% e 75,82%. Estas variações são explicadas, novamente, pelo processo de separação das fases, pelo processo de secagem, onde ocorre sempre perdas consideráveis.

Relativamente às conversões, o seu valor aumenta com o aumento da quantidade de metanol utilizada. Estes valores são, talvez, empolados pois o número de moles de ácidos gordos na amostra final é menor devido às perdas já referidas.

No final foram analisados por cromatografia os diferentes ensaios de esterificação para se obter a conversão de ácidos gordos em ésteres metílicos.

Analisando os diferentes cromatogramas obtidos foi possível obter o gráfico da figura 3.2.6 representando a percentagem de ésteres metílicos de cada ensaio efectuado.

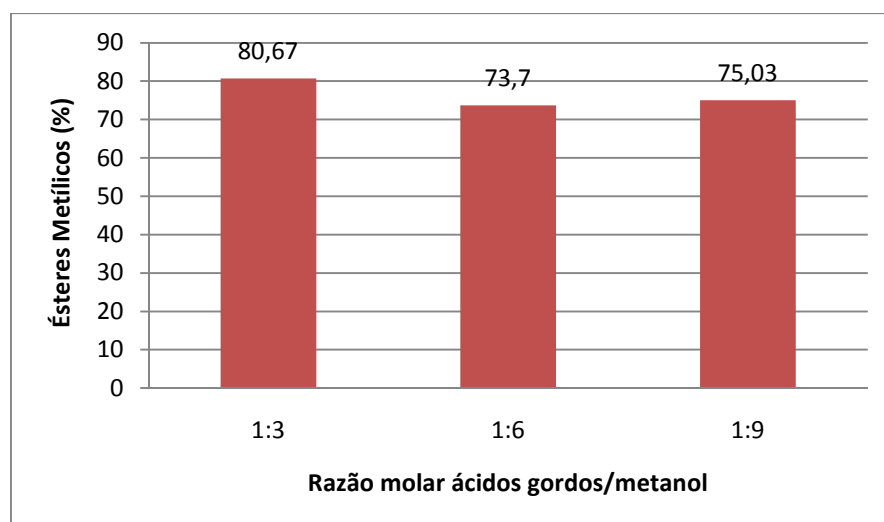


Figura 3.2. 6 - Gráfico representativo da porcentagem de ésteres metílicos em função da razão molar ácidos gordos/metanol.

As reacções de esterificação são reversíveis e utilizando um excesso de metanol faz com que o deslocamento do equilíbrio se dê no sentido de formação de ésteres metílicos.

Analisando o gráfico da figura 3.2.6 verifica-se que os resultados obtidos não foram os esperados porque a com a utilização de um excesso de metanol não fez com que a porcentagem de ésteres metílicos aumentasse gradualmente com o aumento do álcool utilizado. No entanto estes resultados da porcentagem de ésteres metílicos não estão de acordo com os resultados obtidos relativamente ao índice de acidez.

Foram realizados vários estudos em que se comprovou que a utilização do excesso de metanol favorece a formação de ésteres metílicos.

Kelkar, et al. estudaram a intensificação da esterificação de ácidos para a síntese de biodiesel usando ultrassom, onde mostraram a influência positiva na formação de ésteres metílicos com o aumento da quantidade de álcool em reacções de esterificação, utilizando ácido sulfúrico como catalisador e metanol, com razões molares ácidos gordos/metanol de 1:5 e 1:10. Outro estudo realizado por Brito, Y.C. obteve-se como conclusão que, com o aumento da quantidade de metanol, influencia positivamente as taxas de conversão dos ácidos gordos a ésteres metílicos. [16]

Para que os resultados fossem conclusivos dever-se-ia ter efectuado a repetição destes ensaios o que não foi possível, devido à degradação dos ácidos gordos com o decorrer do tempo.

3.3. Conclusão

A conclusão dos dois ensaios de esterificação efectuadas com os ácidos gordos da SOCIPOLE SA é que, apenas nas primeiras horas, em ambos os casos, ocorreu uma diminuição significativa do índice de acidez da mistura porque prolongando o ensaio por mais tempo, a diferença do índice de acidez é pequena. No entanto esta matéria-prima não foi considerada representativa para o estudo em causa porque não possuía as características normais de um resíduo de ácidos gordos produzido recentemente.

Relativamente aos outros ensaios efectuados, os melhores resultados obtidos são da esterificação dos ácidos gordos provenientes dos sabões do glicerol do Laboratório de Tecnologia Química, Professora Doutora Lídia Vasconcelos do Instituto Superior de Engenharia do Porto, verificando-se que o índice de acidez diminui e a percentagem de ésteres metílicos aumenta com o aumento do tempo de reacção.

Os ensaios deveriam ser repetidos, o que não foi possível devido à degradação dos ácidos gordos.

Capítulo 4

4. Conclusões

O objectivo principal deste trabalho foi valorizar os resíduos derivados da produção de biodiesel, tais como ácidos gordos e glicerol. Os estudos efectuados dividiram-se em duas partes, em que a primeira parte consistiu na esterificação de ácidos gordos com glicerol na presença de um catalisador ácido para a produção de monoglicerídeos e a segunda parte baseou-se no estudo da esterificação de ácidos gordos com metanol para a produção de biodiesel.

Foram utilizados diferentes tipos de matérias-primas em ambas as partes do trabalho. Na esterificação de ácidos gordos com glicerol utilizou-se:

- Glicerol fornecido pela empresa SOCIPOLE SA;
- Glicerol puro;
- Ácidos Gordos fornecidos pela empresa SOCIPOLE SA;
- Ácido Oleico puro fornecidos pela INDINOR.

Os catalisadores utilizados foram:

- Cloreto de Zinco comercial;
- Ácido p-toluenossulfónico comercial.

Na esterificação de ácidos gordos com metanol utilizou-se:

- Ácidos gordos fornecidos pela empresa SOCIPOLE SA;
- Ácidos gordos derivados dos sabões do glicerol fornecido pelo Laboratório de Tecnologia Química, Professora Doutora Lídia Vasconcelos do Instituto Superior de Engenharia do Porto;
- Ácidos gordos derivados dos sabões do glicerol bruto, fornecido pela empresa SOCIPOLE SA.

Na primeira parte do trabalho, o melhor resultado obtido, considerando a conversão de ácidos gordos, foi no primeiro ensaio de esterificação de ácidos gordos com glicerol, ambos da SOCIPOLE SA usando o catalisador cloreto de zinco. No entanto, este não serviu como termo de comparação com os outros devido à formação de uma fase sólida constituída por polímeros. Relativamente aos outros ensaios, com razão molar glicerol/ácidos gordos de 1:3, o melhor resultado foi obtido na reacção de glicerol da SOCIPOLE SA com ácido oleico puro, na presença do catalisador ácido p-toluenossulfónico, à temperatura de 106,3°C e tempo de reacção de 4h30min, sendo a conversão final de ácido oleico 80,7%.

Tendo em conta que as condições experimentais neste trabalho, de temperaturas não muito elevadas e de tempos de reacção relativamente pequenos, os resultados obtidos, comparando a conversão de ácidos gordos, são semelhantes aos publicados por diversos autores [14]. No entanto, não foi possível determinar a selectividade dos monoglicérides dado as limitações no equipamento para a sua determinação no produto.

Na segunda parte do trabalho foram realizados diversos ensaios de esterificação de ácidos gordos provenientes do resíduo de glicerol da produção de biodiesel com metanol usando ácido sulfúrico como catalisador. As condições foram:

- Razão molar ácido gordo:metanol – 1:3;
- Temperatura – 65°C;
- Agitação - 120rpm.

Verificou-se que o índice de acidez do produto, depois de lavado e seco, diminuía com o tempo de reacção e na generalidade a percentagem de ésteres aumentava, observando-se que a partir das seis horas, a reacção se tornava mais lenta.

A alteração da razão ácidos gordos/metanol, não permitiu tirar conclusões pois os resultados, em termos de índice de acidez não foram coerentes com os valores das percentagens de ésteres metílicos obtidos. Será necessário um estudo mais prolongado que permita fazer um número de réplicas suficientes para que os resultados sejam mais fiáveis.

O melhor resultado obtido correspondeu a um produto de cor castanha, límpido, com 96,2% de ésteres metílicos e 8,54mg_{KOH}/g_{amostra} de índice de acidez.

Devido às suas características, especialmente o índice de acidez elevado, este produto não pode ainda ser designado de biodiesel. Seria importante criar condições para baixar o índice de acidez para os valores da norma europeia (Anexo C). A existência de substâncias que conferem cor forte ao produto pode limitar o seu uso em aplicações mais exigentes, pelo que seria importante fazer uma análise mais completa deste.

Capítulo 5

5.Sugestões para trabalhos futuros

Como já foi referido a primeira parte do trabalho refere-se ao estudo da esterificação de ácidos gordos com glicerol com um catalisador ácido (cloreto de zinco ou ácido p-toluenossulfónico). Como sugestão para trabalhos futuros, seria importante um estudo mais prolongado, incidindo nos parâmetros estudados, de modo a confirmar os resultados obtidos e de forma a otimizar esses parâmetros.

Um dos problemas da utilização de catalisadores é que, apesar de a percentagem de catalisador empregue nas reacções ser pequena, na verdade, se não for consumido, permanece na mistura final e seria importante avaliar a sua extracção/recuperação/reutilização.

Sugere-se o estudo realizado por Paulo H.R. Silva, Valter L.C. Gonçalves e Claudio J.A. Mota que consiste no aproveitamento do glicerol para produzir os acetais de glicerol usando-os como aditivo anti-congelante no biodiesel. [22]

A segunda parte do trabalho consistiu na esterificação de ácidos gordos com metanol variando o tempo de reacção e a razão molar ácidos gordos/metanol. Seria necessário um estudo mais prolongado, incidindo nos parâmetros estudados, de modo a confirmar os resultados obtidos e de forma a otimizar esses parâmetros.

Sugere-se estudar a variação de outros parâmetros tais como a temperatura, tipo e concentração do catalisador e agitação, visto que a percentagem de ésteres metílicos formados depende directamente da maneira como a reacção é conduzida.

Seria interessante o estudo sobre as reacções de esterificação homogéneas e heterogéneas.

Sugere-se o trabalho realizado por Francielle F., Edson F., Lima F. e Fernandes F. que consiste na avaliação da produção de biodiesel através da esterificação de ácidos gordos utilizando energia ultrassónica em rota metílica. [23]

Bibliografia

- [1] – Manual de eficiência energética, departamento de Eng. Electrotécnica e de computadores, Universidade de Coimbra, Novembro de 2005.
- [2] - Luiz Fernando do Valle, Energia Alternativa ou Renovável – Solução Sustentável. <http://www.blograizes.com.br/energia-alternativa-ou-renovavel-solucao-sustentavel.html>, acessado a 27 de Abril de 2010.
- [3] - Luana Bertolo Y Castro, Everton Zart, Wolmar Alípio Severo Filho, Luciano Dornelles e Rosana de Cássia de Souza Scheneider, Tecnologia Aplicada ao Aproveitamento do Glicerol, Co-produto da Produção de Biodiesel, 2008.
- [4] – Vale, J.P.C. e Silva, L.G. Estudo comparativo das características físico-químicas do Biodiesel produzido a partir de diferentes Oleagionosas, Universidade Estadual Vale do Acaraú – UVA – Sobral/CE.
- [5] – Tarcizio Goes, Marlene de Araújo, Renner Marra, Biodiesel e a sua Sustentabilidade.
- [6] – Márcia Silva, Biodiesel, 04 de Agosto de 2006.
- [7] – Vieira, A., Simões, B., Caetano, N.S., Produção de Biodiesel por catálise enzimática e etanol.
- [8] – Priscilla Vaz de Arruda, Rita de Cássia L. B. Rodrigues e Maria das Graças de Almeida Felipe, 2007, Glicerol: um subproduto com grande capacidade industrial e metabólica.
- [9] – Chun-Hui Zhou, Jorge N. Beltramini, Yong-Xian Fan, G. Q. Lu, Chemoselective catalyct of glycerol as a biorenewable source to valuable commodity chemicals.
- [10] - Juan Daniel Rivaldi, Boutros Fouad Sarrouh, Rodolfo Fiorilo, Silvio Silvério da Silva, Glicerol de Biodiesel, estratégias biotecnológicas para o aproveitamento do glicerol gerado da produção de biodiesel.
- [11] – Cláudia Rodrigues Barbosa, Avaliação do glicerol proveniente da fabricação do biodiesel como substrato para produção de endotoxinas por *Bacillus thuringiensis* var. israelensis, 2009.
- [12]- Y. Pouilloux, S. Abro, C. Vanhove, J. Barrault, Reaction of glycerol with fatty acids in the presence of ion-exchange resins preparation of monoglycerides, 15 de Outubro 1998.
- [13] - Isabel Díaz, Federico Mohino, Teresa Blasco, Enrique Sastre, Joaquín Pérez-Pariente, Influence of the alkyl chain length of HSO₃-R-MCM-41 on the esterification of glycerol with fatty acids, 20 de Agosto de 2004.
- [14] – Chun-Hui Zhou, Jorge N. Beltramini, Young-Xian Fan, G.Q.Lu, Chemoselective catalytic conversion of glycerol as a biorenewable source to valuable commodity chemicals, Novembro 2007.

- [15] – Luana Silva Leão, Estudo Empírico e Cinético da Esterificação de Ácidos Graxos Saturados sobre o Ácido Nióbico, Junho de 2009.
- [16] – Yariadner Costa Brito, Esterificação e transesterificação em presença de complexos de titânio e zircônio, Agosto de 2008.
- [17] - Márcio José da Silva, Rodinei Augusti, Kelly A. da Silva, Patrícia Robles-Dutnhefner, Esterificação de Ácidos Graxos em Fase Líquida Catalisada pelo Heteropolíácido $H_3PW_{12}O_{40}$ em Sistemas Homogêneos, 2003.
- [18] – SOCIPOLE SA, Sociedade Industrial de Perfumes, Óleos e Limpezas, <http://www.socipole.com>, consultado a 27 de Maio de 2010.
- [19] – Daniele Naviglio, Raffaele Romano, Fabiana Pizzolongo, Antonello Santini, António de Vito, Lorena Schiavo, Giorgio Nota, Salvatore Spagna Musso, Rapid determination of esterified glycerol and glycerides triglyceride fats and oils by means of periodate method after transesterification, 21 de Novembro 2005.
- [20] – <http://pt.wikipedia.org/wiki/Glicerol>, consultado a 20 de Julho de 2010.
- [21] - Danielle Barbosa de Matos, Patrícia Carmelita Gonçalves da Silva, Rosivânia da Paixão Silva Oliveira, Gabriel Francisco da Silva, Efeitos dos blends de álcool no método de separação glicerol/biodiesel de ogr adquirido via rota etílica, 2010.
- [22] – Paulo H.R. Silva, Valter L.C. Gonçalves, Claudio J.A. Mota, "Glycerol acetals as anti-freezing additives for biodiesel", Bioresource Technology, journal homepage: www.elsevier.com/locate/biortech, 2010.
- [23] - Francisco Francielle Pinheiro dos Santos, Francisco Edson Mesquita Farias, Francisca Diva Lima Almeida e Fabiano André Narciso Fernandes, "Esterificação de Ácidos graxos para a Síntese de Biodiesel Via Irradiação Ultrassônica", Fortaleza, CE, Brasil – 2009.
- [24] – Norma Europeia do Biodiesel, http://www.worldlingo.com/ma/enwiki/pt/EN_14214, consultado a 31 de Outubro de 2010.

Anexos

Anexo A

Anexo A.1 - Resultados e análises realizadas às matérias-primas utilizadas na esterificação do glicerol com os ácidos gordos.

Anexo A.2 – Resultados dos ensaios de esterificação de ácidos gordos com glicerol.

Anexo A.1.

Neste anexo estão apresentados os resultados da caracterização da matéria-prima utilizada nos ensaios de esterificação do glicerol com ácidos gordos bem como os respectivos exemplos de cálculo.

Glicerol da SOCIPOLE SA

Nas tabelas A.1.1 a A.1.6 encontram-se descritos os resultados da caracterização do glicerol fornecido pela empresa SOCIPOLE SA. Este glicerol foi obtido a partir da produção do biodiesel sendo posteriormente tratado pela empresa. O tratamento consistiu na separação dos sabões, neutralização, remoção do metanol e remoção parcial da água e separação dos sais precipitados.

Densidade

A densidade foi determinada pela utilização de um picnómetro próprio para esta matéria-prima à temperatura de 16°C e os valores obtidos encontram-se na tabela A.1.1.

Tabela A.1. 1 – Valores obtidos para a determinação da densidade do glicerol da.

	Ensaio1	Ensaio2	Ensaio3	Média
m_{H_2O} (g)	2,6384	2,6365	2,6365	
m_G (g)	3,3938	3,3946	3,3946	
ρ_G (g/cm ³)	1,2847	1,2860	1,2860	1,2856

Exemplo de cálculo:

Dados:

$$\rho_{H_2O}(T=16^\circ C) = 0,998 \text{ g/cm}^3$$

$$\rho_{\text{glicerol}} = \frac{m_G \times \rho_{H_2O}(T_{H_2O} \text{ } ^\circ C)}{m_{H_2O}}$$

$$\rho_{\text{glicerol}} = \frac{3,3938 \times 0,998}{2,6384} = 1,2847 \text{ g/cm}^3 = 1284,7 \text{ kg/m}^3$$

Viscosidade

Estes ensaios foram realizados a uma temperatura de 40°C utilizando um viscosímetro com um tubo capilar nº300. Os valores obtidos encontram-se na tabela A.1.2

Aparelho: Viscosímetro capilar Cannon-Fenske.

Tabela A.1. 2 – Valores obtidos para a determinação da viscosidade do glicerol da SOCIPOLE.

	Ensaio1	Ensaio2	Ensaio3	Média
t (s)	253	251	250	
μ_G (mm ² /s)	63,3	62,8	62,5	62,8

Exemplo de cálculo:

Dados:

K = 0,25

$$\mu_{\text{glicerol}} = K \times t$$

$$\mu_{\text{glicerol}} = 0,25 \times 253 = 63,3 \text{ mm}^2 / \text{s}$$

pH

Para a determinação do pH do glicerol da SOCIPOLE SA recorreu-se ao aparelho CONSORT C831 devidamente calibrado e os valores encontram-se apresentados na tabela A.1.3.

Tabela A.1. 3 - Valores de pH do glicerol da SOCIPOLE.

	Ensaio1	Ensaio2	Ensaio3	Média
pH	4,37	4,46	4,46	4,43

Teor de água

Para conhecer o teor de água no glicerol da SOCIPOLE SA recorreu-se ao método de Karl Fischer. Os valores obtidos encontram-se na tabela A.1.4.

Tabela A.1. 4 - Valores do teor de água do glicerol da SOCIPOLE pelo método de Karl Fischer.

	Ensaio1	Ensaio2	Média
Teor de água (%)	11,01	10,27	10,64

Teor de cinzas

As amostras de glicerol seco a analisar foram colocadas numa mufla a uma temperatura de 775°C durante 3h. Os resultados encontram-se na tabela A.1.5.

Tabela A.1. 5 - Valores obtidos para a determinação do teor de cinzas do glicerol da SOCIPOLE.

	Ensaio1	Ensaio2	Ensaio3	Média
m_{cad} (g)	59,4880	68,7223	45,2089	
m_{cad+Gseco} (g)	75,8336	88,6955	62,9058	
m_{cad+cinzas} (g)	61,3395	70,9796	47,2264	
m_{Gseco} (g)	16,3456	19,9732	17,6969	
m_{cinzas} (g)	1,8515	2,2573	2,0175	
Teor de cinzas (%)	11,33	11,30	11,40	11,34

Exemplo de cálculo:

$$\%cinzas = \frac{m_{cinzas}}{m_{Gseco}} \times 100$$

$$\%cinzas = \frac{1,8515}{16,3456} \times 100 = 11,33\%$$

Teor de glicerol da SOCIPOLE SA pelo método do Periodato

Na tabela A.1.6 encontram-se apresentados os valores para a determinação do teor de glicerol da SOCIPOLE SA pelo método do Periodato bem como a quantidade de metaperiodato de sódio utilizada.

Tabela A.1. 6 - Valores obtidos para a determinação do teor de glicerol da SOCIPOLE pelo método do Periodato.

	Ensaio1	Ensaio2	Ensaio3	Média
m_G (g)	0,5134	0,5569	0,5212	
m_{NaIO_4} mínima (g)	2,3846	2,5867	2,4208	
V_{NaIO_4} mínimo (mL)	23,124	25,083	23,475	
V_{NaIO_4} utilizado (mL)	23,2	25,1	23,5	
$V_{gasto NaOH}$ (L)	0,040	0,045	0,041	
Teor de glicerol (%)	74,8	77,3	76,8	76,3

Exemplo de cálculo:

Dados:

$$C_{NaIO_4} \text{ (g/mL)} = 0,103\text{g/mL}$$

$$C_{NaOH} \text{ (mol/L)} = 0,105\text{mol/L}$$

$$M_{NaIO_4} = 213,89\text{g/mol}$$

$$M_G = 92,1\text{g/mol}$$

A quantidade de metaperiodato de sódio utilizada deve ser adequada à quantidade de amostra de glicerol de forma a garantir que, o que se introduz de metaperiodato de sódio é suficiente para fazer reagir totalmente o glicerol presente na amostra. A quantidade mínima de metaperiodato foi calculada segundo a estequiometria da equação (1) apresentada no Capítulo 2, considerando que toda a massa da amostra a analisar era glicerol. O volume mínimo da solução de metaperiodato de sódio necessário foi calculado pela seguinte equação:

$$V_{NaIO_4} = \frac{2 \times m_G \times M_{NaIO_4}}{M_G \times C_{NaIO_4}}$$

$$V_{NaIO_4} = \frac{2 \times 0,5134 \times 213,89}{92,09 \times 0,103} = 23,124\text{mL}$$

O teor de glicerol é calculado da seguinte forma:

$$\% \text{ glicerol} = \frac{V_{\text{gastoNaOH}} \times C_{\text{NaOH}} \times M_G}{m_{\text{amostra}}} \times 100$$

$$\% \text{ glicerol} = \frac{0,040 \times 0,105 \times 92,1}{0,5134} \times 100 = 74,8\%$$

Glicerol puro

Nas tabelas A.1.7 a A.1.10 encontram-se apresentados os resultados para a caracterização do glicerol puro fornecido pela empresa PANREAC – Química SAU.

Densidade

Os valores apresentados na tabela A.1.7 estão relacionados com a determinação da densidade do glicerol puro determinada à temperatura de 17,4°C.

Para o cálculo da densidade teve-se em conta que o $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$ à temperatura de 17,4°C é de 0,999kg/m³. (exemplo de cálculo pág.53)

Tabela A.1. 7 - Valores obtidos para a determinação da densidade do glicerol puro.

	Ensaio1	Ensaio2	Ensaio3	Média
m_{H₂O} (g)	2,6369	2,6386	2,6392	
m_G (g)	3,2651	3,2595	3,2708	
ρ_G (g/cm³)	1,2365	1,2336	1,2376	1,2359

Viscosidade

Estes ensaios foram realizados a uma temperatura de 40°C utilizando um viscosímetro com um tubo capilar nº200 sendo o valor da constante K = 0,1. Os valores estão apresentados na tabela A.1.8. (exemplo de cálculo pág.54)

Aparelho: Viscosímetro capilar Cannon-Fenske.

Tabela A.1. 8 - Valores obtidos para a determinação da viscosidade do glicerol puro.

	Ensaio1	Ensaio2	Ensaio3	Média
t (s)	385	373	368	
μ_G (mm²/s)	38,5	37,3	36,8	37,5

pH

Para a determinação do pH do glicerol puro recorreu-se ao aparelho CONSORT C831 devidamente calibrado obtendo os valores da tabela A.1.9.

Tabela A.1. 9 - Valores de pH do glicerol puro.

	Ensaio1	Ensaio2	Ensaio3	Média
pH	6,31	6,36	6,26	6,31

Teor de glicerol puro pelo método do Periodato

Na tabela A.1.10 encontram-se apresentados os valores para a determinação do teor de glicerol puro pelo método do Periodato bem como a quantidade estequiométrica de metaperiodato de sódio utilizada. (exemplo de cálculo pág.56)

Tabela A.1. 10 - Valores obtidos para a determinação do teor de glicerol puro pelo método do Periodato.

	Ensaio1	Ensaio2	Ensaio3	Média
m_G (g)	0,4712	0,2375	0,1141	
m_{NaIO₄} mínimo (g)	2,1886	1,1031	0,5300	
V_{NaIO₄} mínimo (mL)	22,284	11,238	5,399	
V_{NaIO₄} utilizado (mL)	22,3	11,3	5,4	
V_{gasto NaOH} (L)	0,0445	0,0228	0,0109	
Teor de glicerol (%)	91,3	92,8	92,4	92,2

Utilizou metaperiodato de sódio e hidróxido de sódio com concentrações de:

$$C_{\text{NaIO}_4} \text{ (g/mL)} = 0,098\text{g/mL}$$

$$C_{\text{NaOH}} \text{ (mol/L)} = 0,105\text{mol/L}$$

Ácidos Gordos SOCIPOLE SA

Nas tabelas A.1.11 a A.1.14 encontram-se apresentados os valores obtidos na caracterização dos ácidos gordos fornecidos pela empresa SOCIPOLE SA.

São ácidos gordos provenientes do glicerol bruto do processo de produção de biodiesel, por reacção dos sabões com ácido clorídrico.

Densidade

Na tabela A.1.11 encontram-se apresentados os valores para a determinação da densidade dos ácidos gordos provenientes da empresa SOCIPOLE SA à temperatura de 14,4°C.

Para o cálculo da densidade teve-se em conta que o ρ_{H_2O} à temperatura de 14,4°C é de 0,999g/cm³. (exemplo de cálculo pág.53)

Tabela A.1. 11 - Valores obtidos para a determinação da densidade dos ácidos gordos da SOCIPOLE.

	Ensaio1	Ensaio2	Ensaio3	Média
m_{H_2O} (g)	2,6358	2,6365	2,6365	
m_{AG} (g)	2,3779	2,3809	2,3819	
ρ_{AG} (kg/m ³)	0,9011	0,9020	0,9024	

Viscosidade

A tabela A.1.12 apresenta os valores obtidos para a determinação da viscosidade desta matéria-prima.

Os ensaios foram efectuados à temperatura de 40°C e utilizou-se um viscosímetro com um tubo capilar nº100 sendo o valor da constante K = 0,015. (exemplo de cálculo pág.54)

Aparelho: Viscosímetro capilar Cannon-Fenske.

Tabela A.1. 12 - Valores obtidos para a determinação da viscosidade dos ácidos gordos da SOCIPOLE.

	Ensaio1	Ensaio2	Ensaio3	Média
t (s)	581	558	549	
μ_{AG} (mm ² /s)	8,7	8,4	8,2	8,4

Teor de ácidos gordos e respectivo índice de acidez, proveniente da SOCIPOLE SA

Inicialmente foi necessário padronizar a solução de hidróxido de potássio (titulante) com ácido benzóico para ter o conhecimento da sua concentração no momento de utilização. Os valores estão apresentados na tabela A.1.13.

Tabela A.1. 13 - Valores obtidos para a padronização da solução de KOH.

m_{AB} (g)	0,1504
V_{gasto KOH} (mL)	2,698
C_{KOH} (mol/L)	0,456

Exemplo de cálculo:

$$C_{KOH} = \frac{1000 \times m_{AB}}{122,2 \times V_{gasto\ KOH}}$$

$$C_{KOH} = \frac{1000 \times 0,1504}{122,2 \times 2,698} = 0,456\text{mol/L}$$

A tabela A.1.14. apresenta os valores obtidos para caracterizar os ácidos gordos provenientes da empresa SOCIPOLE SA quanto ao seu teor e o seu índice de acidez.

Tabela A.1. 14 - Valores obtidos para a determinação do teor de ácidos gordos bem como o seu índice de acidez.

	Ensaio1	Ensaio2	Ensaio3	Média
m_{AG} (g)	0,6410	0,6121	0,6585	
V_{gasto KOH} (mL)	1,026	0,960	1,050	
Teor de AG (%)	21,45	20,34	20,68	20,83
I.A. (mg_{KOH}/g_{amostra})	40,95	40,13	40,80	40,63

Exemplo de cálculo:

Dados:

$$C_{KOH} = 0,456 \text{ mol/L}$$

$$M_{AG} = 284,46 \text{ g/mol (ácido oleico)}$$

$$M_{KOH} = 56,11 \text{ g/mol}$$

Determinação do teor de ácidos gordos (expresso em ácido oleico):

$$\%AG = \frac{V_{gasto\ KOH} \times C_{KOH} \times M_{AG}}{m_{amostra}} \times 100$$

$$\%AG = \frac{0,001026 \times 0,456 \times 284,46}{0,6410} \times 100 = 21,45\%$$

Determinação do índice de acidez:

$$I. A. = \frac{M_{KOH} \times C_{KOH} \times V_{gasto\ KOH}}{m_{amostra}}$$

$$I. A. = \frac{56,11 \times 0,456 \times 1,026}{0,6410} = 40,95 \text{ mg}_{KOH} / \text{g}_{amostra}$$

Ácido Oleico

A tabela A.1.16 apresenta os valores necessários para a caracterização do ácido oleico puro fornecido pela empresa Indinor.

Teor de ácido oleico puro e respectivo índice de acidez

A tabela A.1.16 apresenta os valores dos vários ensaios efectuados para a determinação do teor de ácido oleico puro fornecido pela INDINOR bem como o seu respectivo índice de acidez. A concentração da solução de hidróxido de potássio utilizada é de 0,091 mol/L e os valores para a sua padronização com ácido benzóico encontram-se na tabela A.1.15. (exemplo de cálculo pág.61)

Tabela A.1. 15 - Valores obtidos para a padronização da solução de KOH.

m_{AB} (g)	0,1520
V_{gasto KOH} (mL)	13,725
C_{KOH} (mol/L)	0,091

Tabela A.1. 16 - Valores obtidos para a determinação do teor de ácido oleico puro bem como o seu índice de acidez.

	Ensaio1	Ensaio2	Ensaio3	Média
m_{AO} (g)	0,522	0,5355	0,5303	
V_{gasto KOH} (mL)	18,768	19,242	19,108	
Teor de AO (%)	93,07	93,02	93,27	93,12
I.A. (mg_{KOH}/g_{amostra})	183,6	183,5	183,9	183,7

Cloreto de Zinco

Antes de proceder à caracterização do catalisador foi necessário padronizar a solução de hidróxido de potássio (titulante) com ácido benzóico. Os resultados obtidos encontram-se na tabela A.1.17. (exemplo de cálculo pág.61)

Tabela A.1. 17 - Valores obtidos para a padronização da solução de KOH.

m_{AB} (g)	0,1505
V_{gasto KOH} (mL)	12,60
C_{KOH} (mol/L)	0,098

A Tabela A.1.18 apresenta os valores dos vários ensaios efectuados para a determinação do índice de acidez do catalisador utilizando como titulante uma solução de hidróxido de potássio de 0,098mol/L. (exemplo de cálculo pág.61)

Tabela A.1. 18 - Valores obtidos para a determinação do índice de acidez do catalisador cloreto de zinco.

	Ensaio1	Ensaio2	Média
m_{ZnCl2} (g)	0,5029	0,2129	
V_{gasto KOH} (mL)	62,70	26,70	
I.A. (mg_{KOH}/g_{amostra})	685,7	689,6	687,8

Ácido p-toluenossulfónico

A Tabela A.1.19 apresenta os valores dos vários ensaios efectuados para a determinação do índice de acidez do catalisador utilizando como titulante uma solução de hidróxido de potássio de 0,098mol/L. (exemplo de cálculo pág.61)

Tabela A.1. 19 - Valores obtidos para a determinação do índice de acidez do catalisador ácido p-toluenossulfónico.

	Ensaio
m_{ZnCl_2} (g)	0,5165
$V_{gasto\ KOH}$ (mL)	20,50
I.A. ($mg_{KOH}/g_{amostra}$)	218,3

Anexo A.2.

Neste anexo estão apresentados todos os dados obtidos nos vários ensaios efectuados relativamente à esterificação de ácidos gordos com glicerol.

Reacção de esterificação de ácidos gordos com glicerol, ambos da SOCIPOLE SA utilizando como catalisador o cloreto de zinco

Para a determinação do índice de acidez dos ácidos gordos depois da reacção de esterificação, foi necessário padronizar a solução de hidróxido de potássio com ácido benzóico.

Tabela A.2. 1 - Valores obtidos para a padronização da solução KOH.

m_{AB} (g)	0,1509
$V_{gasto\ KOH}$ (mL)	15,609
C_{KOH} (mol/L)	0,079

Na tabela A.2.2 estão apresentados os valores das massas do glicerol, dos ácidos gordos e do catalisador, cloreto de zinco, utilizadas na reacção de esterificação e o valor da massa da mistura final depois da reacção. Também são apresentadas as massas corrigidas segundo as percentagens efectivas de glicerol e ácidos gordos.

O número de moles de ácidos gordos pretendido é três vezes o número de moles de glicerol e a quantidade de catalisador representava 1% da mistura glicerol/ácidos gordos utilizada. Mas segundo a percentagem efectiva de glicerol (76,29%) e de ácidos gordos (20,83), a razão molar glicerol/ácidos gordos foi de 1,2:1.

Tabela A.2. 2 - Quantidade de matéria-prima e de catalisador utilizada na reacção e a quantidade da mistura obtida no final da reacção.

	Antes da Reacção				Depois da Reacção
	m_G (g)	m_{AG} (g)	m_{ZnCl_2} (g)	$m_{mistura\ inicial}$ (g)	$m_{mistura\ final}$ (g)
	1,1455	10,5566	0,1239	11,8260	11,5476
Massas corrigidas (g)	0,8739	2,1989	-	-	-

No final da esterificação foi determinado o índice de acidez da mistura utilizando a solução de hidróxido de potássio como titulante (0,079mol/L). E foi calculado a conversão dos ácidos gordos sendo feita a correcção da contribuição do catalisador. (exemplo de cálculo pág.61)

Tabela A.2. 3 – Valores do índice de acidez e da conversão de ácidos gordos da mistura final.

	Amostra
$m_{mistura\ final}$ (g)	11,5476
$V_{gasto\ KOH}$ (mL)	25,430
I.A. (mg _{KOH} /g _{amostra})	9,76
X_{AG} (%)	93,59

Conversão dos ácidos gordos é calculada tendo em conta os valores das massas das matérias-primas utilizadas na reacção, apresentadas na tabela A.2.2 e o respectivo índice de acidez.

A massa de catalisador ($m_{catalisador/KOH}$), a massa de ácidos gordos no início ($m_{AGi/KOH}$) e a massa de ácidos gordos no fim ($m_{AGf/KOH}$) referem-se à massa de hidróxido de potássio necessária para cada uma destas massas.

$$m_{catalisador/KOH} = m_{cat\ na\ reacção} \times I.A._{cat}$$

$$m_{catalisador/KOH} = 0,1239 \times 687,66 = 85,20mg_{KOH}$$

Início:

$$m_{AGi/KOH} = m_{AG\ na\ reacção} \times I.A._{AG}$$

$$m_{AGi/KOH} = 10,5566 \times 40,63 = 428,91 \text{mg}_{KOH}$$

Fim:

$$m_{AGf/KOH} = m_{final} \times I.A.mistura final$$

$$m_{AGf/KOH} = 11,5476 \times 9,76 = 112,70 \text{mg}_{KOH}$$

Conversão:

$$X_{AG} = \frac{m_{AGi/KOH} - (m_{AGf/KOH} - m_{catalisador/KOH})}{m_{AGi/KOH}} \times 100$$

$$X_{AG} = \frac{428,91 - (112,70 - 85,20)}{428,91} \times 100 = 93,59\%$$

Esterificação do ácido oleico puro da INDINOR com glicerol puro

Na tabela A.2.4 estão apresentados os valores das massas do glicerol e do ácido oleico utilizadas na reacção de esterificação e o valor da massa da mistura final depois da reacção. Também se encontram apresentados os valores das massas corrigidas segundo a percentagem efectiva do ácido oleico (93,12%) e do glicerol puro (92,12%). A razão molar glicerol/ácido oleico utilizada foi de 1:3,1.

Tabela A.2. 4 - Quantidade de matéria-prima utilizada na reacção e a quantidade da mistura obtida no final da reacção.

	Antes da Reacção			Depois da Reacção
	m _G (g)	m _{AO} (g)	m _{mistura inicial} (g)	m _{mistura final} (g)
	2,5729	24,5104	27,0833	26,8527
Massas corrigidas (g)	2,3702	22,8241	-	-

No final da esterificação foi determinado o índice de acidez da mistura utilizando a solução de hidróxido de potássio como titulante (0,091 mol/L) e foi calculado a conversão do ácido oleico. Os resultados encontram-se apresentados na tabela A.2.5. (exemplo de cálculo pág.61 e 64)

Tabela A.2. 5 - Valores do índice de acidez e da conversão do ácido oleico da mistura final.

	Amostra
$m_{\text{toma mistura final}} \text{ (g)}$	0,5091
$V_{\text{gasto KOH}} \text{ (mL)}$	14,828
I.A. ($\text{mg}_{\text{KOH}}/\text{g}_{\text{amostra}}$)	148,72
$X_{\text{AO}} \text{ (%)}$	10,63

Esterificação do ácido oleico puro com glicerol da SOCIPOLE SA com o catalisador ácido p-tolueonossulfónico

Inicialmente procedeu-se à padronização da solução titulante, hidróxido de sódio, com ácido benzóico.

Tabela A.2. 6 - Valores obtidos para a padronização da solução de KOH.

$m_{\text{AB}} \text{ (g)}$	0,1506
$V_{\text{gasto KOH}} \text{ (mL)}$	4,694
$C_{\text{KOH}} \text{ (mol/L)}$	0,263

Na tabela A.2.7 estão apresentados os valores das massas do glicerol, do ácido oleico e do catalisador ácido p-tolueonossulfónico, utilizadas na reacção de esterificação e o valor da massa da mistura final depois da reacção. Também se encontram apresentados os valores das massas corrigidas segundo a percentagem efectiva do ácido oleico (93,12%) e do glicerol da SOCIPOLE SA (76,29%). A razão molar glicerol/ácido oleico utilizada foi de 1:3,4.

Tabela A.2. 7 - Quantidade de matéria-prima e de catalisador utilizada na reacção e a quantidade da mistura obtida no final da reacção.

	Antes da Reacção				Depois da Reacção
	$m_{\text{G}} \text{ (g)}$	$m_{\text{AO}} \text{ (g)}$	$m_{\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}} \text{ (g)}$	$m_{\text{mistura inicial}} \text{ (g)}$	$m_{\text{mistura final}} \text{ (g)}$
	1,7901	15,3600	0,1829	17,3330	16,7227
Massas corrigidas (g)	1,3657	14,3032	-	-	-

No final da esterificação foi determinado o índice de acidez da mistura utilizando a solução de hidróxido de potássio como titulante (0,263mol/L) e foi calculado a conversão do ácido oleico sendo feita a correcção da contribuição do catalisador. Os valores encontram-se na tabela A.2.8. (exemplo de cálculo pág.61 e 64)

Tabela A.2. 8 - Valores do índice de acidez e da conversão do ácido oleico da mistura final.

	Amostra
m_{mistura final} (g)	16,7227
V_{gasto KOH} (mL)	39,67
I.A. (mg_{KOH}/g_{amostra})	34,97
X_{AO} (%)	80,69

Esterificação do ácido oleico puro com glicerol da SOCIPOLE SA e como catalisador o cloreto de zinco

Na tabela A.2.9 estão apresentados os valores das massas do glicerol, do ácido oleico e do catalisador cloreto de zinco utilizadas na reacção de esterificação e o valor da massa da mistura final depois da reacção. Também se encontram apresentados os valores das massas corrigidas segundo a percentagem efectiva do ácido oleico (93,12%) e do glicerol da SOCIPOLE SA (76,29%). A razão molar glicerol/ácido oleico utilizada foi de 1:2,8.

Tabela A.2. 9 - Quantidade de matéria-prima e de catalisador utilizada na reacção e a quantidade da mistura obtida no final da reacção.

	Antes da Reacção				Depois da Reacção
	m_G (g)	m_{AO} (g)	m_{ZnCl2} (g)	m_{mistura inicial} (g)	m_{mistura final} (g)
	0,9551	6,6908	0,0669	7,7128	7,7606
Massas corrigidas (g)	0,7286	6,2305	-	-	-

No final da esterificação foi determinado o índice de acidez da mistura utilizando a solução de hidróxido de potássio como titulante (0,263mol/L). Também foi calculado a conversão do ácido oleico fazendo a correcção da contribuição do catalisador. Os valores estão apresentados na tabela A.2.10. (exemplo de cálculo pág.61 e 64)

Tabela A.2. 10 - Valores do índice de acidez e da conversão do ácido oleico da mistura final.

	Amostra
$m_{\text{mistura final}}$ (g)	7,7606
$V_{\text{gasto KOH}}$ (mL)	35,264
I.A. ($\text{mg}_{\text{KOH}}/\text{g}_{\text{amostra}}$)	66,98
X_{AO} (%)	61,45

Anexo B

Anexo B.1 – Resultados e análises realizadas às matérias-primas utilizadas na esterificação do glicerol com os ácidos gordos.

Anexo B.2 – Resultados dos ensaios de esterificação dos ácidos

Anexo B.1.

Neste anexo estão apresentados os dados para a caracterização da matéria-prima utilizada na esterificação dos ácidos gordos bem como os respectivos exemplos de cálculo.

Ácidos Gordos SOCIPOLE SA

Percentagem de ésteres metílicos

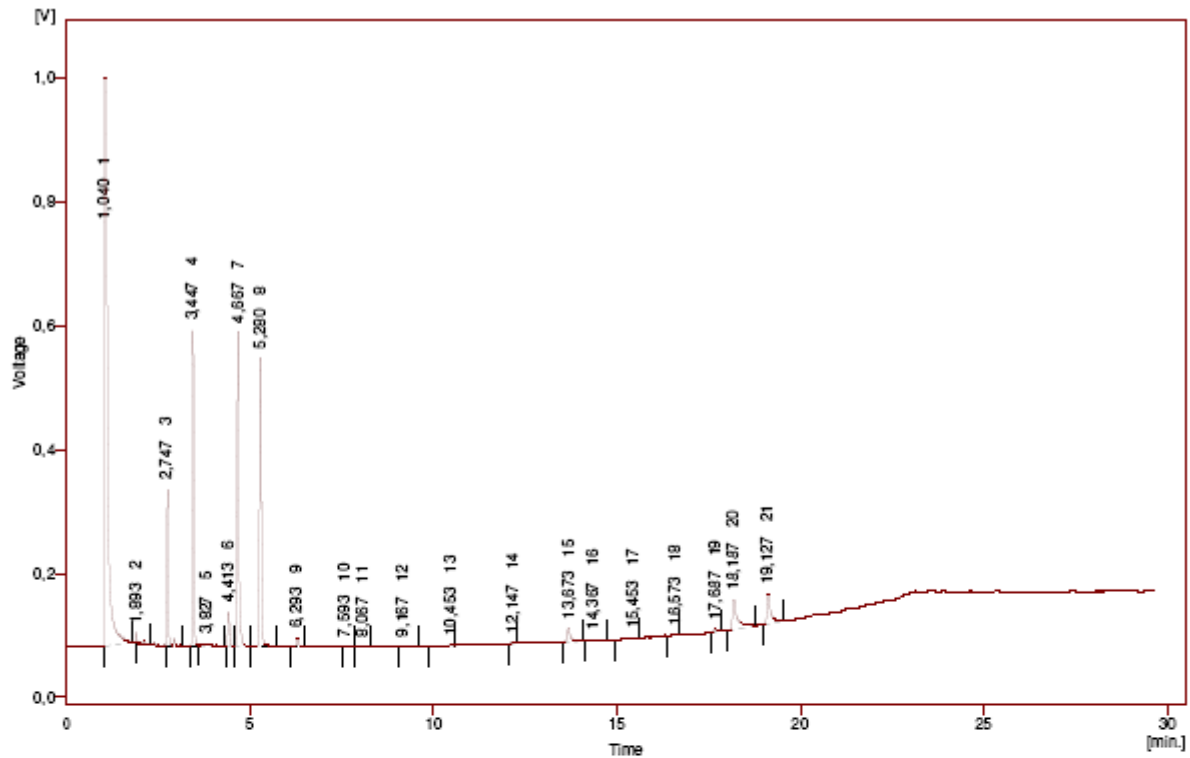
Na caracterização dos ácidos gordos provenientes da SOCIPOLE SA foram determinados por cromatografia gasosa os ésteres metílicos. As figuras B.1.1 e B.1.2 apresentam os cromatogramas obtidos.

Dados:

$$C_{\text{padrão}} = 9,964\text{g/L}$$

$$m_{\text{amostra}} = 0,1105\text{g}$$

- Cromatograma e valores obtidos da primeira injeção:

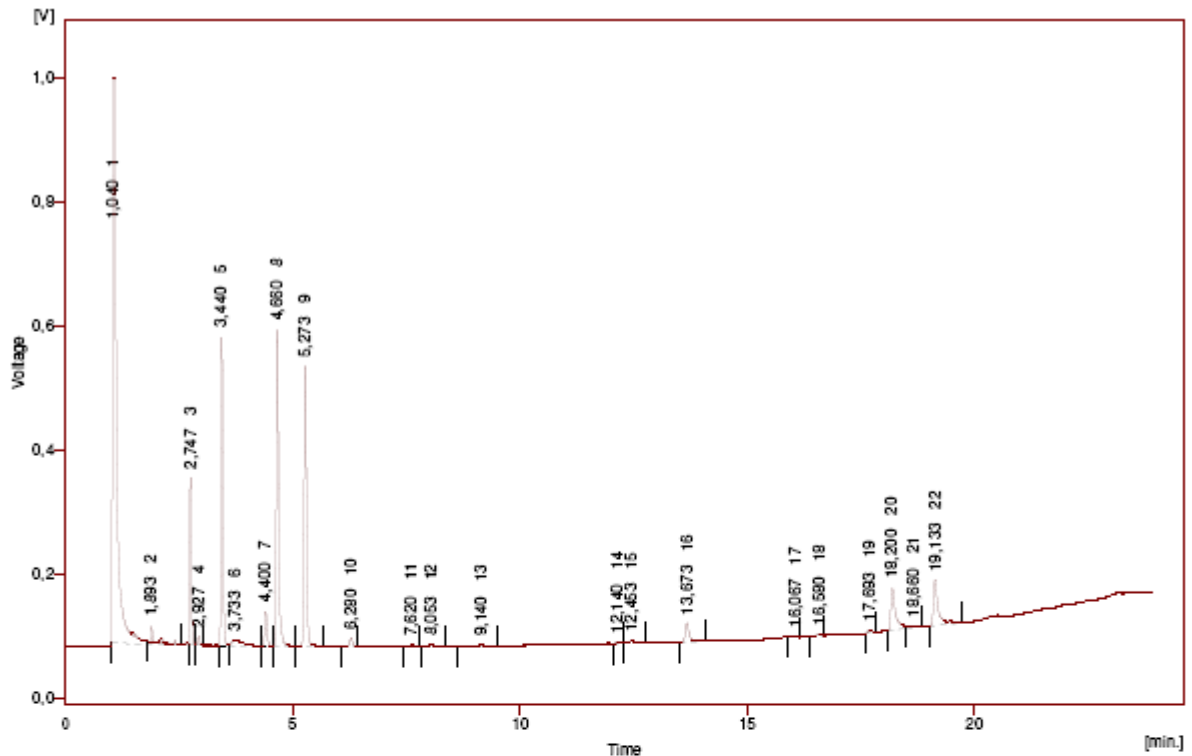


Result Table - Calculation Method Uncal

Reten. Time	Area [mV.s]	Height [mV]	Area % [%]	Height % [%]	W05 [min]
1,040	5773,992	917,439	45,5	31,8	0,09
1,893	53,232	17,782	0,5	0,6	0,04
2,747	624,852	252,072	4,9	8,8	0,05
3,447	1365,768	509,004	10,8	17,7	0,05
3,827	63,247	2,682	0,5	0,1	0,39
4,413	185,785	55,647	1,5	1,9	0,05
4,667	1775,369	509,009	14,0	17,7	0,06
5,280	1702,536	466,554	13,4	16,2	0,07
6,293	64,486	14,050	0,5	0,5	0,07
7,593	15,847	2,935	0,1	0,1	0,11
8,067	18,581	2,099	0,1	0,1	0,11
9,167	14,224	1,334	0,1	0,0	0,11
10,453	16,723	1,783	0,1	0,1	0,05
12,147	16,997	3,190	0,1	0,1	0,09
13,673	148,249	21,982	1,2	0,8	0,09
14,367	21,898	1,500	0,2	0,1	0,33
15,453	18,258	1,002	0,1	0,0	0,22
16,573	14,259	2,534	0,1	0,1	0,10
17,687	23,740	4,145	0,2	0,1	0,10
18,187	429,005	47,730	3,4	1,7	0,10
19,127	341,442	46,636	2,7	1,6	0,10
Total	12693,490	2880,508	100,0	100,0	

Figura B.1. 1 - Cromatograma da primeira injeção e respectivos valores obtidos dos ácidos gordos provenientes da SOCIPOLE

- Cromatograma e valores obtidos da segunda injeção:



Result Table - Calculation Method Uncal

Reten. Time	Area [mV.s]	Height [mV]	Area % [%]	Height % [%]	W05 [min]
1,040	6232,155	911,974	44,9	30,6	0,09
1,893	172,690	28,560	1,2	1,0	0,03
2,747	613,471	269,374	4,4	9,1	0,04
3,440	1365,829	497,719	9,8	16,8	0,05
3,733	162,631	9,548	1,2	0,3	0,27
4,400	195,641	55,296	1,4	1,9	0,06
4,660	1855,450	509,476	13,4	17,2	0,06
5,273	1725,528	452,042	12,4	15,0	0,07
6,280	66,461	13,528	0,5	0,5	0,07
7,620	15,861	2,231	0,1	0,1	0,10
8,053	23,387	2,089	0,2	0,3	0,12
9,140	19,802	1,803	0,1	0,1	0,10
12,140	15,430	2,695	0,1	0,1	0,10
12,453	39,249	3,525	0,3	0,1	0,11
13,673	192,742	30,318	1,4	1,0	0,09
16,067	14,229	2,222	0,1	0,1	0,11
16,580	22,772	3,832	0,2	0,1	0,09
17,693	27,158	5,336	0,2	0,2	0,09
18,200	493,459	87,410	3,6	2,3	0,10
18,660	48,663	3,038	0,4	0,1	0,35
19,133	541,633	72,868	3,9	2,5	0,09
Total	13882,269	2958,580	100,0	100,0	

Figura B.1. 2 - Cromatograma da segunda injeção e respectivos valores obtidos dos ácidos gordos provenientes da SOCIPOLE

Para o cálculo da percentagem de ésteres deve-se ter em conta apenas os resultados reprodutíveis e retirar a quantidade de ácidos gordos ainda presentes na mistura.

Exemplo de cálculo da percentagem de ésteres metílicos relativamente ao cromatograma da segunda injeção:

$$\% E.M. = \left(\frac{\text{Área}_{total\ dos\ picos\ reprodutíveis\ entre\ \cong 1,91\ min\ e\ \cong 16,28\ min} - \text{Área}_{padrão}}{\text{Área}_{padrão} \times m_{amostra}} \times 2 \times C_{padrão} \right) \times 100$$

$$\% E.M. = \left(\frac{13882,269 - (6232,155 + 1365,829 + 493,459 + 48,663 + 541,633)}{1365,829 \times 110,5} \times 2 \times 9,964 \right) \times 100 = 68,67\%$$

Em que:

%E.M. – percentagem de ésteres metílicos.

A restante caracterização dos ácidos gordos provenientes da empresa SOCIOLE SA encontra-se descrita no anexo A.1.

Ácidos gordos provenientes dos sabões do glicerol do Laboratório de Tecnologia

Na tabela B.1.2 encontram-se apresentados os dados para a caracterização dos ácidos gordos fornecido Laboratório de Tecnologia Química, Professora Doutora Lídia Vasconcelos do Instituto Superior de Engenharia do Porto.

Índice de acidez

Foi necessário padronizar a solução de hidróxido de potássio com ácido benzóico para ter conhecimento da sua concentração no momento de utilização.

Tabela B.1. 1 - Padronização da solução de KOH.

m_{AB} (g)	0,1503
$V_{gasto\ KOH}$ (mL)	7,893
C_{KOH} (mol/L)	0,156

Na tabela B.1.2 são apresentados os valores para a determinação do índice de acidez dos ácidos gordos provenientes do Laboratório de Tecnologia Química bem como o valor calculado relativamente ao teor de ácidos gordos com base no índice de acidez. (exemplo de cálculo pág.61)

Tabela B.1. 2 - Valores obtidos para a determinação do índice de acidez dos ácidos gordos provenientes dos sabões do glicerol do Laboratório de Tecnologia.

	Ensaio1	Ensaio2	Ensaio3	Média
m_{AG} (g)	0,5248	0,5136	0,5768	
V_{gasto KOH} (mL)	6,859	6,582	7,432	
I.A. (mg_{KOH}/g_{amostra})	114,0	111,8	112,4	112,8
Teor de ácidos gordos (%)	-	-	-	56,8

Exemplo de cálculo (com base do índice de acidez expresso em ácido oleico):

Dados:

$$M_{AG} = 282,46\text{g/mol}$$

$$M_{KOH} = 56,11\text{g/mol}$$

$$\text{Teor de ácidos gordos} = \frac{I.A. \times M_{AG}}{1000 \times M_{KOH}} \times 100$$

$$\text{Teor de ácidos gordos} = \frac{112,8 \times 282,46}{1000 \times 56,11} \times 100 = 56,8\%$$

Glicerol bruto da SOCIPOLE SA

Nas tabelas B.1.3 a B.1.7 são apresentados os valores para a caracterização do glicerol bruto fornecido pela SOCIPOLE SA.

Densidade

A densidade foi determinada pela utilização de um picnómetro próprio para esta matéria-prima à temperatura de 24,3°C e os valores obtidos encontram-se na tabela B.1.3.

Para o cálculo da densidade teve-se em conta que o $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$ à temperatura de 24,3°C é de 0,998kg/m³. (exemplo de cálculo pág.53)

Tabela B.1. 3 - Valores obtidos para a determinação da densidade do glicerol bruto.

	Ensaio1	Ensaio2	Ensaio3	Média
m_{H₂O} (kg)	2,6209	2,6317	2,6228	
m_g (kg)	2,6882	2,6846	2,6879	
ρ_g (kg/m³)	1,0232	1,0177	1,0224	1,0211

Viscosidade

Na tabela B.1.4 estão apresentados os valores obtidos para a determinação da viscosidade.

Os ensaios foram efectuados à temperatura de 40°C e utilizou-se um viscosímetro com um tubo capilar nº200 sendo o valor da constante K = 0,1. (exemplo de cálculo pág.54)

Aparelho: Viscosímetro capilar Cannon-Fenske.

Tabela B.1. 4 - Valores obtidos para a determinação da viscosidade do glicerol bruto.

	Ensaio1	Ensaio2	Ensaio3	Ensaio4	Ensaio5	Média
t (s)	314	297	288	283	285	
μ_{AG} (mm²/s)	31,4	29,7	28,8	28,3	28,5	

Teor de glicerol bruto pelo método do Periodato

Na tabela B.1.5 encontram-se apresentados os valores para a determinação do teor de glicerol bruto pelo método do Periodato bem como a quantidade estequiométrica de metaperiodato de sódio utilizada. (exemplo de cálculo pág.56)

Tabela B.1. 5 - Valores obtidos para a determinação do teor de glicerol bruto pelo método do Periodato.

	Ensaio1	Ensaio2	Ensaio3	Média
m_g (g)	0,4631	0,4670	0,4795	
m_{NaIO4} mínimo(g)	2,1505	2,1686	2,2266	
V_{NaIO4} mínimo (mL)	21,445	21,626	22,205	
V_{NaIO4} utilizado (mL)	21,5	21,7	22,2	
V_{gasto NaOH} (L)	0,019	0,020	0,020	
Teor de glicerol (%)	37,99	39,44	39,18	38,87

Utilizou metaperiodato de sódio e hidróxido de sódio com concentrações de:

$$C_{\text{NaIO}_4} \text{ (g/mL)} = 0,100\text{g/mL}$$

$$C_{\text{NaOH}} \text{ (mol/L)} = 0,100\text{mol/L}$$

Índice de acidez

Na tabela B.1.6 encontram-se os valores da padronização da solução de hidróxido de potássio utilizada, com ácido benzóico.

Tabela B.1. 6 - Padronização da solução de KOH.

m_{AB} (g)	0,1532
V_{gasto KOH} (mL)	14,474
C_{KOH} (mol/L)	0,087

Na tabela B.1.7 são apresentados os valores para a determinação do índice de acidez do glicerol bruto. (exemplo de cálculo pág.61)

Tabela B.1. 7 - Valores obtidos para a determinação do índice de acidez do glicerol bruto fornecido pela SOCIPOLE.

	Ensaio
m_g (g)	0,4899
V_{gasto KOH} (mL)	0,600
I.A. (mg_{KOH}/g_{amostra})	5,98

Glicerol formado a partir do glicerol bruto da SOCIOLE SA

Nas tabelas B.1.8 a B.1.11 são apresentados os valores para a caracterização do glicerol formado a partir do glicerol bruto fornecido pela SOCIOLE SA. Antes da sua caracterização foi necessário filtrar o glicerol para a remoção dos sais.

Densidade

A densidade foi determinada pela utilização de um picnómetro próprio para esta matéria-prima à temperatura de 26,7°C e os valores obtidos encontram-se na tabela B.1.8.

Para o cálculo da densidade teve-se em conta que o $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$ à temperatura de 26,7°C é de 0,997g/cm³. (exemplo de cálculo pág.53)

Tabela B.1. 8 - Valores obtidos para a determinação da densidade do glicerol formado.

	Ensaio1	Ensaio2	Ensaio3	Média
$m_{\text{H}_2\text{O}}$ (g)	2,8166	2,8121	2,8139	
m_g (g)	3,1144	2,8121	3,0846	
ρ_g (g/m ³)	1,1027	0,9972	1,0932	1,0644

Viscosidade

Na tabela B.1.9 estão apresentados os valores obtidos para a determinação da viscosidade.

Os ensaios foram efectuados à temperatura de 40°C e utilizou-se um viscosímetro com um tubo capilar nº100 sendo o valor da constante K = 0,015. (exemplo de cálculo pág.54)

Aparelho: Viscosímetro capilar Cannon-Fenske.

Tabela B.1. 9 - Valores obtidos para a determinação da viscosidade do glicerol formado.

	Ensaio1	Ensaio2	Ensaio3	Ensaio4	Média
t (s)	364	360	358	357	
μ_{AG} (mm ² /s)	5,5	5,4	5,4	5,4	5,4

Teor de glicerol formado a partir do glicerol bruto pelo método do Periodato

Na próxima tabela, B.1.10, encontram-se apresentados os valores para a determinação do teor de glicerol formado pelo método do Periodato bem como a quantidade estequiométrica de metaperiodato de sódio utilizada. (exemplo de cálculo pág.56)

Tabela B.1. 10 - Valores obtidos para a determinação do teor de glicerol formado pelo método do Periodato.

	Ensaio1	Ensaio2	Ensaio3	Média
m_g (g)	0,4682	0,4890	0,4858	
m_{NaIO4} mínimo (g)	2,1742	2,2707	2,2559	
V_{NaIO4} mínimo (mL)	21,681	22,644	22,496	
V_{NaIO4} utilizado (mL)	21,7	22,6	22,5	
V_{gasto NaOH} (L)	0,030	0,032	0,031	
Teor de glicerol (%)	59,21	59,52	59,53	59,42

Utilizou metaperiodato de sódio e hidróxido de sódio com concentrações de:

$$C_{\text{NaIO}_4} \text{ (g/mL)} = 0,100\text{g/mL}$$

$$C_{\text{NaOH}} \text{ (mol/L)} = 0,100\text{mol/L}$$

Ácidos gordos formados a partir do glicerol bruto da SOCIPOLE SA

Nas tabelas B.1.11 a B.1.13 são apresentados os valores para a caracterização dos ácidos gordos formados a partir do glicerol bruto fornecido pela SOCIPOLE SA.

Densidade

A densidade foi determinada pela utilização de um picnómetro próprio para esta matéria-prima à temperatura de 24,3°C e os valores obtidos encontram-se na tabela B.1.11.

Para o cálculo da densidade teve-se em conta que o $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$ à temperatura de 24,3°C é de 0,998g/cm³. (exemplo de cálculo pág.53)

Tabela B.1. 11 - Valores obtidos para a determinação da densidade dos ácidos gordos provenientes do glicerol bruto da SOCIPOLE.

	Ensaio1	Ensaio2	Ensaio3	Média
m_{H_2O} (g)	2,7015	2,7258	2,7278	
m_{AG} (g)	2,4999	2,4638	2,4624	
ρ_{AG} (g/cm ³)	0,9231	0,9017	0,9005	0,9084

Viscosidade

Na tabela B.1.12 estão apresentados os valores obtidos para a determinação da viscosidade.

Os ensaios foram efectuados à temperatura de 40°C e utilizou-se um viscosímetro com um tubo capilar nº100 sendo o valor da constante $K = 0,015$. (exemplo de cálculo pág.54)

Aparelho: Viscosímetro capilar Cannon-Fenske.

Tabela B.1. 12 - Valores obtidos para a determinação da viscosidade dos ácidos gordos provenientes do glicerol bruto da SOCIPOLE.

	Ensaio1	Ensaio2	Ensaio3	Ensaio4	Média
t (s)	1027	999	994	993	
μ_{AG} (mm ² /s)	15,4	14,9	14,9	14,9	14,9

Índice de acidez

Na tabela B.1.13 são apresentados os valores para a determinação do índice de acidez dos ácidos gordos formados utilizando como titulante uma solução de hidróxido de potássio com concentração de 0,087mol/L bem como o valor calculado sobre o teor de ácidos gordos (Tabela B.1.6). (exemplo de cálculo pág.74)

Tabela B.1. 13 – Valores obtidos para a determinação do índice de acidez dos ácidos gordos provenientes do glicerol bruto da SOCIPOLE.

	Ensaio
m_{AG} (g)	0,5189
$V_{gasto\ KOH}$ (mL)	12,60
I.A. (mg _{KOH} /g _{amostra})	118,5
Teor de ácidos gordos (%)	59,7

Percentagem de ésteres metílicos

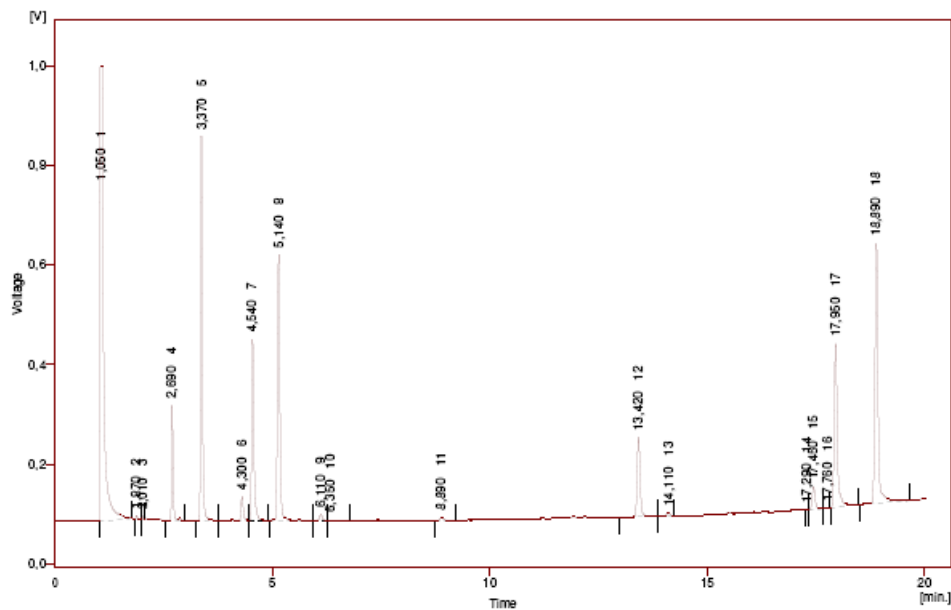
Também foi determinado a percentagem dos ésteres metílicos dos ácidos gordos provenientes dos sabões do glicerol bruto da SOCIPOLE SA. As figuras B.1.3 5 B.1.5 apresentam os cromatogramas obtidos.

Dados:

$C_{\text{padrão}} = 10,0\text{g/L}$

$m_{\text{amostra}} = 0,1184\text{g}$

- Cromatograma e valores obtidos da primeira injeção:

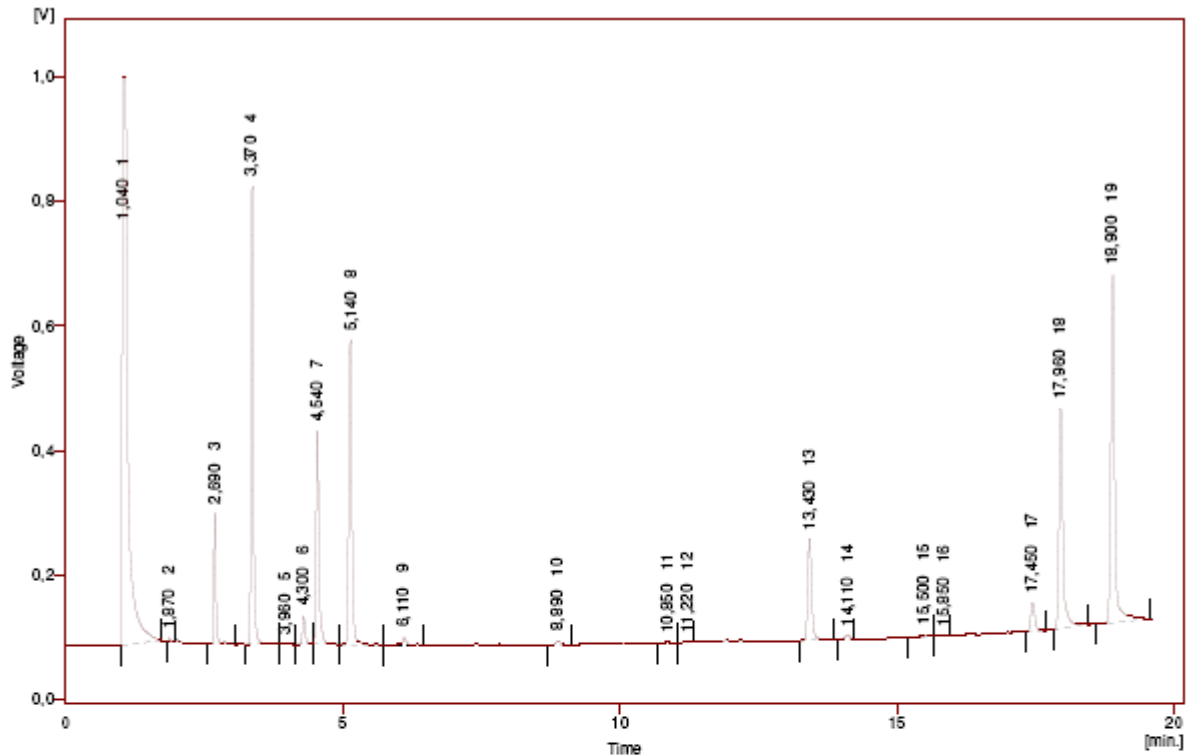


Result Table - Calculation Method Uncal

Reten. Time	Area [mV.s]	Height [mV]	Area % [%]	Height % [%]	W05 [min]
1,050	5432,879	914,764	31,4	23,1	0,09
1,870	14,404	7,421	0,1	0,2	0,04
2,010	8,412	5,148	0,0	0,1	0,03
2,690	554,630	231,200	3,2	5,8	0,04
3,370	2227,110	771,137	12,9	19,5	0,05
4,300	180,154	47,449	1,0	1,2	0,06
4,540	1342,950	363,485	7,8	9,2	0,07
5,140	2048,720	534,599	11,8	13,5	0,06
6,110	59,693	12,365	0,3	0,3	0,07
6,350	6,989	0,921	0,0	0,0	0,08
8,890	35,646	6,188	0,2	0,2	0,09
13,420	771,669	159,497	4,5	4,0	0,08
14,110	34,865	6,423	0,2	0,2	0,08
17,290	0,857	0,350	0,0	0,0	0,06
17,450	214,413	44,479	1,2	1,1	0,08
17,760	1,697	0,399	0,0	0,0	0,08
17,950	1703,836	329,585	9,9	8,3	0,08
18,890	2654,464	521,792	15,3	13,2	0,08
Total	17293,387	3957,212	100,0	100,0	

Figura B.1. 3 - Cromatograma da primeira injeção e respectivos valores obtidos dos ácidos gordos provenientes dos sabões do glicerol bruto da SOCIPOLE.

- Cromatograma e valores obtidos da segunda injeção:

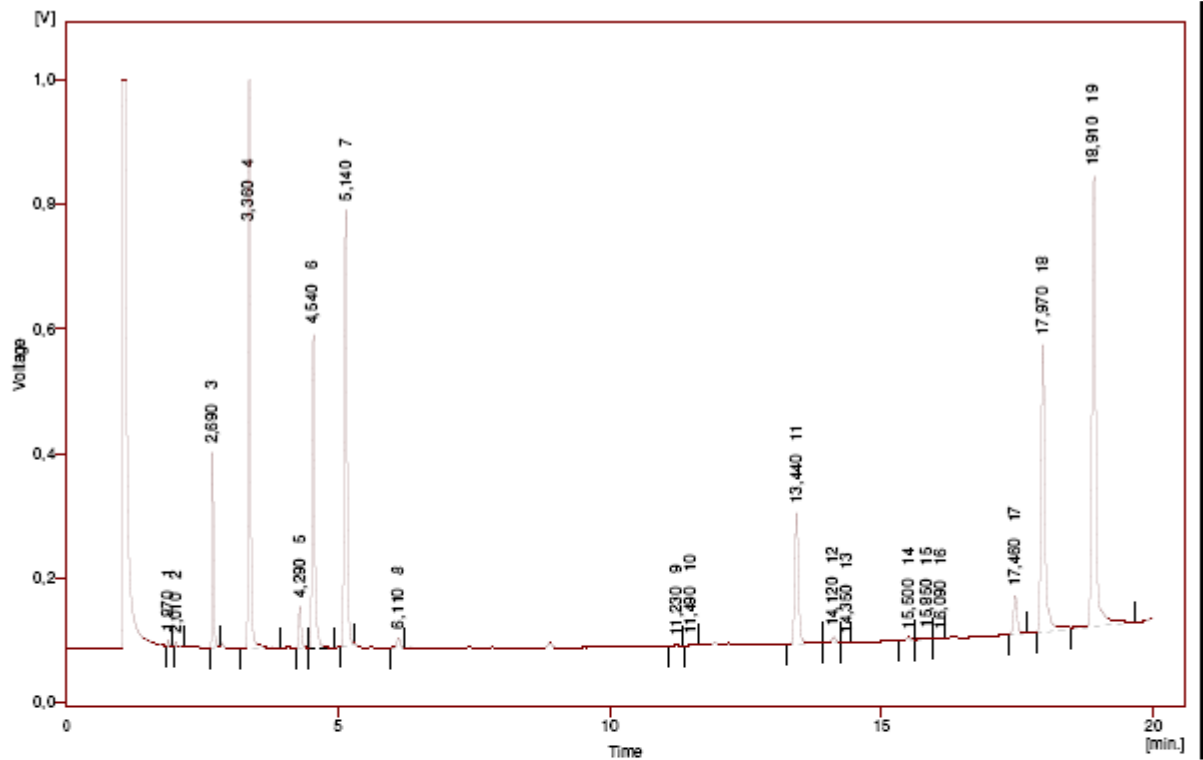


Result Table - Calculation Method Uncal

Reten. Time	Area [mV.s]	Height [mV]	Area % [%]	Height % [%]	W05 [min]
1,040	6464,591	913,879	35,4	23,5	0,10
1,870	13,512	6,165	0,1	0,2	0,04
2,690	522,245	210,694	2,9	5,4	0,05
3,370	2111,539	735,753	11,6	18,9	0,05
3,960	10,622	1,243	0,1	0,0	0,13
4,300	158,482	45,286	0,9	1,2	0,06
4,540	1260,720	342,356	6,9	8,8	0,06
5,140	1905,738	439,374	10,4	12,6	0,07
6,110	63,152	11,484	0,3	0,3	0,07
8,890	36,972	6,365	0,2	0,2	0,09
10,850	8,815	1,194	0,0	0,0	0,11
11,220	6,326	0,920	0,0	0,0	0,11
13,430	792,067	163,437	4,3	4,2	0,08
14,110	36,932	6,563	0,2	0,2	0,09
15,500	26,199	3,282	0,1	0,1	0,10
15,850	16,097	1,742	0,1	0,0	0,16
17,450	228,501	45,702	1,3	1,2	0,09
17,960	1791,664	353,737	9,8	9,1	0,08
18,900	2811,424	557,901	15,4	14,3	0,08
Total	18265,598	3897,076	100,0	100,0	

Figura B.1. 4 - Cromatograma da segunda injeção e respectivos valores obtidos dos ácidos gordos provenientes dos sabões do glicerol bruto da SOCIPOLE.

- Cromatograma e valores obtidos da terceira injeção:



Result Table - Calculation Method Uncal

Reten. Time	Area [mV.s]	Height [mV]	Area % [%]	Height % [%]	W05 [min]
1,870	16,172	9,846	0,1	0,2	0,04
2,010	19,065	7,386	0,1	0,2	0,04
2,690	651,295	312,983	4,3	7,8	0,04
3,360	2591,564	912,563	17,1	22,8	0,05
4,290	205,010	66,038	1,4	1,6	0,05
4,540	1657,232	502,731	11,0	12,6	0,06
5,140	2414,207	700,308	16,0	17,5	0,06
6,110	71,542	16,633	0,5	0,4	0,07
11,230	7,562	1,138	0,1	0,0	0,11
11,480	7,784	1,395	0,1	0,0	0,10
13,440	1008,669	210,063	6,7	5,2	0,08
14,120	46,883	8,515	0,3	0,2	0,09
14,350	1,364	0,267	0,0	0,0	0,13
15,500	21,971	3,943	0,1	0,1	0,09
15,850	18,099	1,787	0,1	0,0	0,18
16,090	13,540	1,805	0,1	0,0	0,13
17,460	296,216	62,022	2,0	1,5	0,08
17,970	2372,917	461,793	15,7	11,9	0,08
18,910	3697,134	723,543	24,5	18,1	0,08
Total	15118,286	4004,760	100,0	100,0	

Figura B.1. 5 - Cromatograma da terceira injeção e respectivos valores obtidos dos ácidos gordos provenientes dos sabões do glicerol bruto da SOCIPOLE.

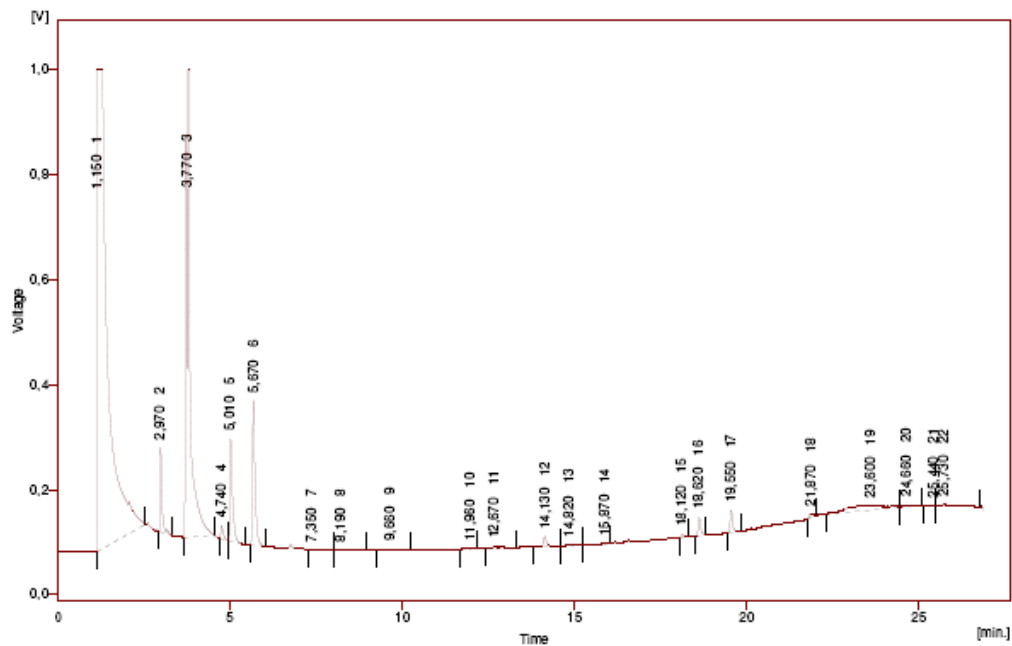
Foram efectuados mais análises a estes ácidos gordos, dois meses depois, por cromatografia gasosa. Obtendo-se os cromatogramas das figuras B.1.6, B.1.7 e B.1.8.

Dados:

$$C_{\text{padrão}} = 10,078\text{g/L}$$

$$m_{\text{amostra}} = 0,1168\text{g}$$

- Cromatograma e valores obtidos da primeira injeção:

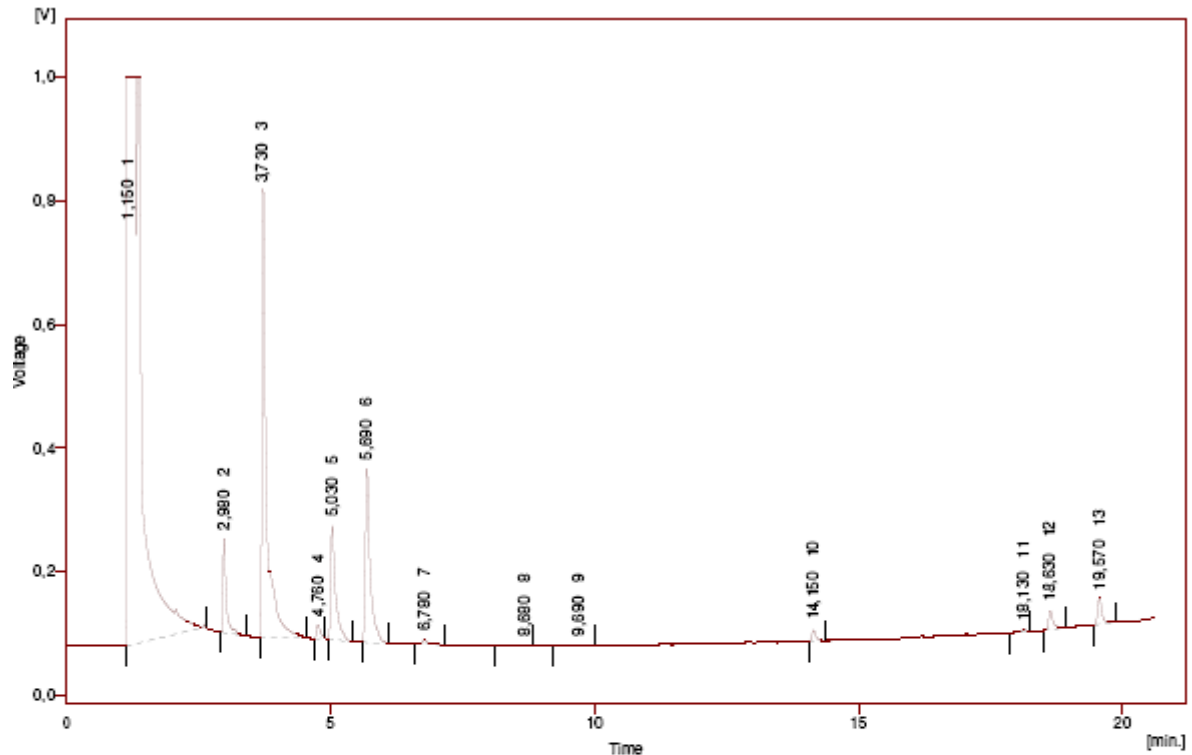


Result Table - Calculation Method Uncal

Reten. Time	Area [mV.s]	Height [mV]	Area % [%]	Height % [%]	W05 [min]
1,150	18975,925	917,601	60,8	35,3	0,26
2,970	585,633	160,730	1,9	6,2	0,05
3,770	7411,140	690,954	23,8	34,3	0,06
4,740	121,503	25,157	0,4	1,0	0,08
5,010	1004,560	193,908	3,2	7,5	0,08
5,670	1453,529	276,078	4,7	10,6	0,09
7,350	10,024	0,457	0,0	0,0	0,13
8,190	36,107	1,784	0,1	0,1	0,18
9,660	25,804	1,548	0,1	0,1	0,30
11,960	11,045	0,812	0,0	0,0	0,21
12,670	56,394	2,684	0,2	0,1	0,38
14,130	137,452	19,215	0,4	0,7	0,09
15,870	17,492	0,806	0,1	0,0	0,22
18,120	29,665	5,465	0,1	0,2	0,10
18,620	173,020	34,436	0,6	1,3	0,08
19,550	217,464	42,880	0,7	1,7	0,08
21,870	47,103	6,891	0,2	0,3	0,18
23,600	703,766	8,153	2,3	0,3	1,51
24,660	49,588	2,603	0,2	0,1	0,53
25,440	10,928	0,899	0,0	0,0	0,14
25,730	71,599	2,083	0,2	0,1	0,31
Total	31188,338	2598,111	100,0	100,0	

Figura B.1. 6 - Cromatograma da primeira injeção e respectivos valores obtidos dos ácidos gordos provenientes dos sabões do glicerol bruto da SOCIPOLE dois meses depois.

- Cromatograma e valores obtidos da segunda injeção:

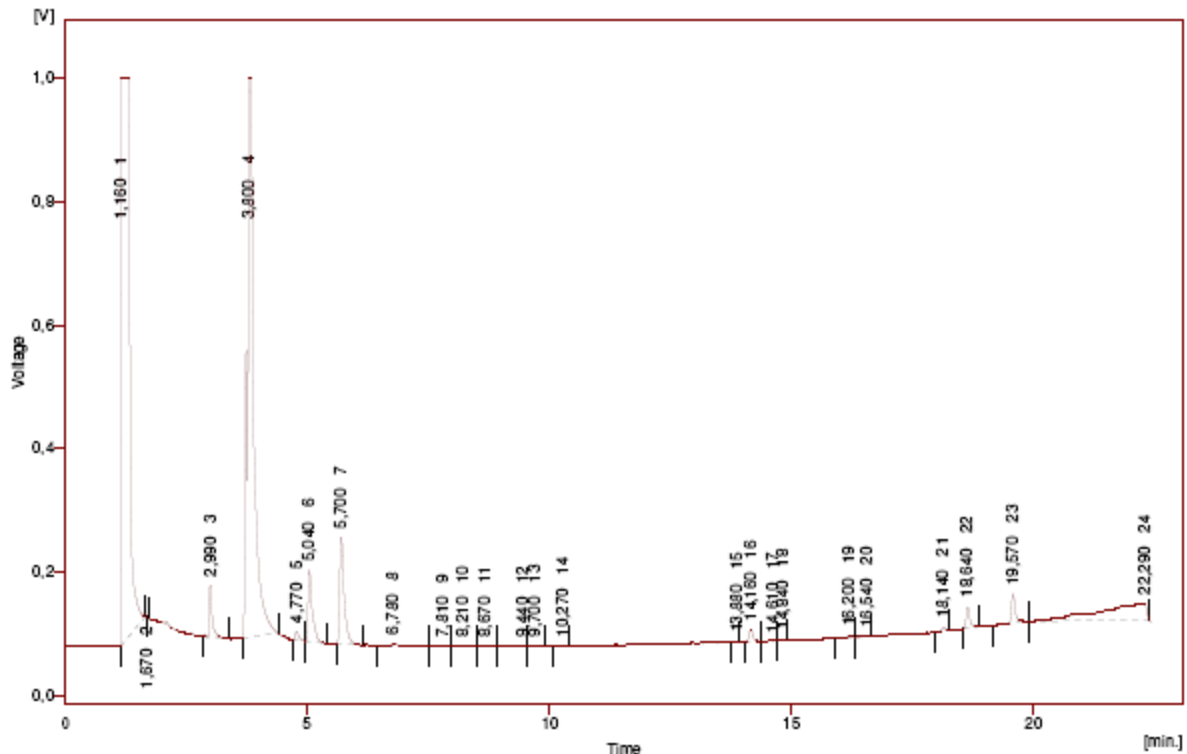


Result Table - Calculation Method Uncal

Reten. Time	Area [mV.s]	Height [mV]	Area % [%]	Height % [%]	W05 [min]
1,150	19005,877	919,388	68,8	39,7	0,28
2,980	624,919	151,397	2,3	6,4	0,06
3,730	4307,254	716,404	15,6	30,1	0,07
4,760	111,597	22,354	0,4	0,9	0,03
5,030	1164,665	183,496	4,2	7,7	0,09
5,690	1803,535	280,874	6,5	11,8	0,09
6,780	57,566	7,076	0,2	0,3	0,11
8,680	16,626	0,825	0,1	0,0	0,19
9,690	16,298	1,197	0,1	0,1	0,13
14,150	95,797	17,826	0,3	0,7	0,09
18,130	22,925	4,043	0,1	0,2	0,10
18,630	181,961	30,692	0,7	1,3	0,09
19,570	234,066	41,943	0,8	1,8	0,09
Total	27643,077	2377,514	100,0	100,0	

Figura B.1. 7 - Cromatograma da segunda injeção e respectivos valores obtidos dos ácidos gordos provenientes dos sabões do glicerol bruto da SOCIPOLE dois meses depois.

- Cromatograma e valores obtidos da terceira injeção:



Result Table - Calculation Method Uncal

Reten. Time	Area [mV.s]	Height [mV]	Area % [%]	Height % [%]	W05 [min]
1,160	11332,943	917,473	45,4	38,9	0,20
1,570	1,528	0,271	0,0	0,0	0,02
2,990	367,453	84,342	1,5	3,6	0,06
3,800	8848,961	905,452	35,5	38,4	0,10
4,770	81,824	14,364	0,3	0,6	0,09
5,040	706,507	115,918	2,8	4,3	0,09
5,700	1083,211	173,030	4,3	7,3	0,09
6,780	49,697	4,648	0,2	0,2	0,10
7,810	10,656	0,747	0,0	0,0	0,15
8,210	8,932	0,752	0,0	0,0	0,21
8,670	9,233	0,783	0,0	0,0	0,19
9,440	6,954	0,337	0,0	0,0	0,15
9,700	9,706	1,291	0,0	0,1	0,12
10,270	4,081	0,380	0,0	0,0	0,19
13,880	2,687	0,309	0,0	0,0	0,13
14,160	111,934	19,682	0,4	0,8	0,10
14,510	3,004	0,332	0,0	0,0	0,12
14,840	5,889	1,357	0,0	0,1	0,08
16,200	14,908	2,433	0,1	0,1	0,09
16,540	12,268	1,452	0,0	0,1	0,15
18,140	25,011	5,200	0,1	0,2	0,09
18,640	180,640	34,201	0,7	1,5	0,09
19,570	273,525	47,262	1,1	2,0	0,09
22,290	1785,197	25,747	7,2	1,1	0,94
Total	24936,749	2357,762	100,0	100,0	

Figura B.1. 8 - Cromatograma da terceira injeção e respectivos valores obtidos dos ácidos gordos provenientes dos sabões do glicerol bruto da SOCIPOLE dois meses depois.

Anexo B.2.

Neste anexo estão apresentados todos os dados obtidos nos vários ensaios efectuados relativamente à esterificação dos ácidos gordos.

Esterificação dos ácidos gordos provenientes da SOCIPOLE SA

Nas tabelas B.2.1 e B.2.3 estão apresentados os valores das massas de ácidos gordos e ácido sulfúrico e o volume de metanol utilizados nas reacções efectuadas e nas tabelas B.2.2 e B.2.4 encontram-se os valores obtidos nas duas reacções de esterificação dos ácidos gordos da SOCIPOLE SA. Foram realizados duas reacções de esterificação, reacção A1 e reacção A2.

São também apresentados os cromatogramas obtidos do segundo ensaio da reacção A2 bem como o exemplo de cálculo para a determinação da percentagem de ésteres metílicos.

Os valores obtidos para a caracterização do segundo ensaio da reacção A2 também são apresentados na tabelas B.2.5 e B.2.6.

Reacção A1

Na tabela B.2.1 estão apresentados os valores das massas de ácidos gordos e de ácido sulfúrico, bem como o volume de metanol utilizado para a reacção A1.

Tabela B.2. 1 - Valores das massas dos ácidos gordos e de ácido sulfúrico bem como o volume de metanol utilizados na reacção A1.

Reacção A1		
m_{AG} (g)	V_{metanol} (mL)	m_{H₂SO₄} (g)
50,7522	30,0	0,5394

A concentração da solução de hidróxido de potássio para a determinação do índice de acidez nos dois ensaios realizados foi de 0,456mol/L (tabela A.1.13). Os valores para a sua determinação encontram-se na tabela B.2.2. (exemplo de cálculo pág.61)

Tabela B.2. 2 - Valores obtidos para a determinação do índice de acidez dos ácidos gordos do primeiro e segundo ensaio da reacção A1.

	Reacção A1	
	Ensaio 1	Ensaio2
m_{AG} (g)	3,154	0,5437
V_{KOH} (mL)	0,398	0,064
I.A. ($mg_{KOH}/g_{amostra}$)	3,23	3,01

Reacção A2

Na tabela B.2.3 estão apresentados os valores das massas de ácidos gordos e de ácido sulfúrico, bem como o volume de metanol utilizado para a reacção A2.

Tabela B.2. 3 - Valores das massas dos ácidos gordos e de ácido sulfúrico bem como o volume de metanol utilizados na reacção A2.

Reacção A2		
m_{AG} (g)	$V_{metanol}$ (mL)	$m_{H_2SO_4}$ (g)
253,05	145,0	2,5522

A concentração da solução de hidróxido de potássio para a determinação do índice de acidez nos dois ensaios foi de 0,456mol/L (Tabela A.1.13). Os valores para a sua determinação encontram-se na tabela B.2.4. (exemplo de cálculo pág.61)

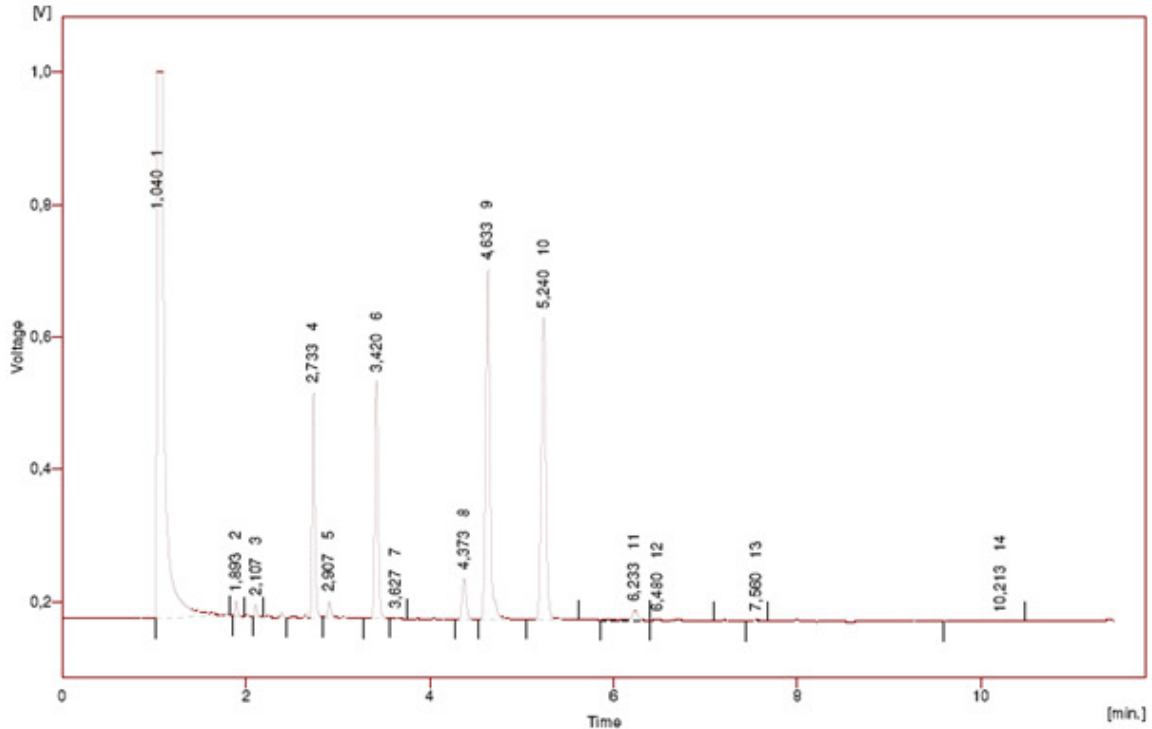
Tabela B.2. 4 - Valores obtidos para a determinação do índice de acidez dos ácidos gordos do primeiro e segundo ensaio da reacção A2.

	Reacção A2	
	Ensaio 1	Ensaio2
m_{AG} (g)	1,1147	1,2569
V_{KOH} (mL)	0,130	0,110
I.A. ($mg_{KOH}/g_{amostra}$)	2,98	2.24

Na reacção A2, segundo ensaio, foram analisados os ésteres metílicos através da cromatografia gasosa. Foram realizadas duas injecções e os cromatogramas obtidos estão apresentados nas figuras B.2.1 e B.2.2, bem como o exemplo de cálculo da conversão dos ácidos gordos.

Dados: $C_{\text{padrão}} = 9,964\text{g/L}$ $m_{\text{amostra}} = 0,1166\text{g}$

- Cromatograma e valores obtidos da primeira injeção:

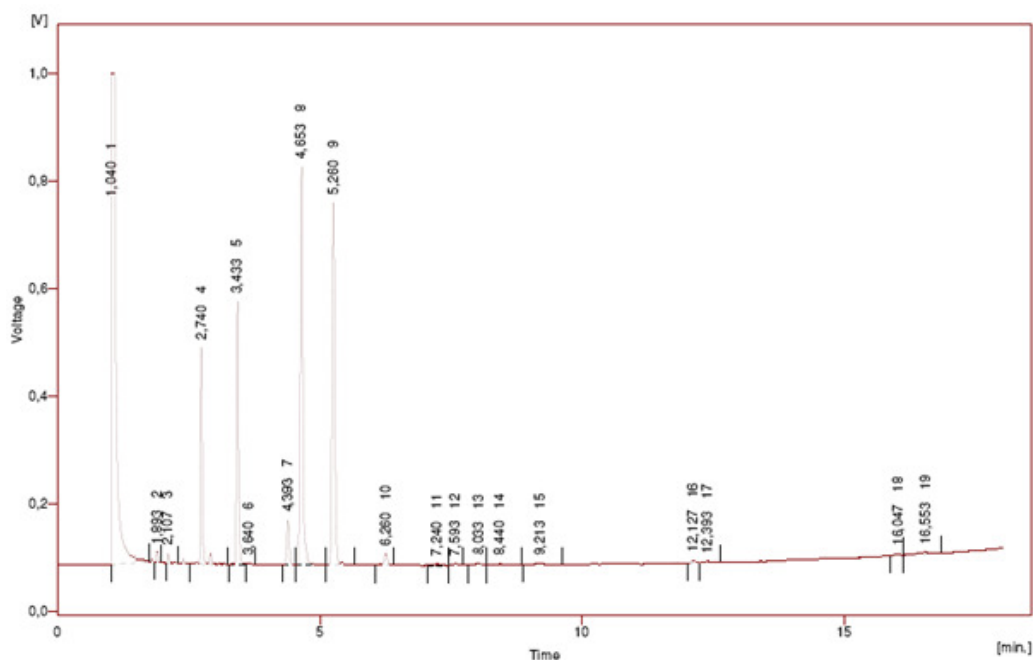


Result Table - Calculation Method Uncal

Reten. Time	Area [mV.s]	Height [mV]	Area % [%]	Height % [%]	W05 [min]
1,040	5035,926	825,434	48,1	31,0	0,09
1,893	40,906	22,869	0,4	0,9	0,03
2,107	36,315	17,879	0,3	0,7	0,04
2,733	700,329	339,996	6,7	12,8	0,04
2,907	83,110	24,831	0,8	0,9	0,05
3,420	867,738	360,174	8,3	13,5	0,04
3,627	11,938	2,454	0,1	0,1	0,05
4,373	196,562	62,115	1,9	2,3	0,05
4,633	1774,181	528,574	16,9	19,9	0,05
5,240	1608,856	457,342	15,4	17,2	0,06
6,233	67,928	14,386	0,6	0,5	0,07
6,480	18,751	1,147	0,2	0,0	0,09
7,560	12,717	2,292	0,1	0,1	0,09
10,213	17,307	0,559	0,2	0,0	0,20
Total	10472,564	2660,053	100,0	100,0	

Figura B.2. 1 – Cromatograma da primeira injeção e respectivos valores obtidos da esterificação dos ácidos gordos provenientes da SOCIPOLE da reacção A2, ensaio 2.

- Cromatograma e valores obtidos da segunda injeção:



Result Table - Calculation Method Uncal

Reten. Time	Area [mV.s]	Height [mV]	Area % [%]	Height % [%]	W05 [min]
1,040	5792,272	913,804	42,2	26,9	0,09
1,893	40,460	19,053	0,3	0,6	0,03
2,107	47,837	17,792	0,3	0,5	0,03
2,740	975,843	403,352	7,1	11,9	0,04
3,433	1262,150	489,837	9,2	14,4	0,04
3,640	13,638	2,580	0,1	0,1	0,09
4,393	271,446	82,609	2,0	2,4	0,06
4,653	2539,006	741,266	18,5	21,8	0,05
5,260	2445,705	675,120	17,8	19,9	0,06
6,260	96,083	20,838	0,7	0,6	0,07
7,240	16,561	2,619	0,1	0,1	0,09
7,593	19,692	3,612	0,1	0,1	0,09
8,033	29,490	3,851	0,2	0,1	0,10
8,440	23,971	1,720	0,2	0,1	0,14
9,213	25,721	1,457	0,2	0,0	0,24
12,127	27,010	5,162	0,2	0,2	0,09
12,393	26,787	2,636	0,2	0,1	0,25
16,047	19,590	2,379	0,1	0,1	0,14
16,553	54,347	3,788	0,4	0,1	0,11
Total	13727,609	3393,475	100,0	100,0	

Figura B.2. 2 - Cromatograma da segunda injeção e respectivos valores obtidos da esterificação dos ácidos gordos provenientes da SOCIPOLE da reacção A2, ensaio 2.

Nas tabelas B.2.5 e B.2.6 são apresentados os valores obtidos da caracterização do ensaio2 na reacção A2 quanto à densidade e viscosidade.

Densidade

A densidade foi determinada pela utilização de um densímetro próprio para esta matéria-prima à temperatura de 16,4°C e os valores obtidos encontram-se na tabela B.2.5.

Para o cálculo da densidade teve-se em conta que o ρ_{H_2O} à temperatura de 16,4°C é de 0,999g/cm³. (exemplo de cálculo pág.53)

Tabela B.2. 5 - Valores obtidos para a determinação da densidade do segundo ensaio da reacção A2.

	Ensaio1	Ensaio2	Ensaio3	Média
m_{H2O} (g)	2,8246	2,8196	2,8196	
m_{AG} (g)	2,5402	2,5365	2,5404	
ρ_{AG} (g/cm³)	0,8982	0,8985	0,8999	0,8989

Viscosidade

Na tabela B.2.6 estão apresentados os valores obtidos para a determinação da viscosidade.

Os ensaios foram efectuados à temperatura de 40°C e utilizou-se um viscosímetro com um tubo capilar nº100 sendo o valor da constante K = 0,015. (exemplo de cálculo pág.54)

Aparelho: Viscosímetro capilar Cannon-Fenske.

Tabela B.2. 6 - Valores obtidos para a determinação da viscosidade dos ácidos gordos.

	Ensaio1	Ensaio2	Ensaio3	Ensaio4	Ensaio5	Média
t (s)	324	327	331	328	326	
μ_{AG} (mm²/s)	4,7	4,9	4,9	4,9	4,9	4,9

Esterificação dos ácidos gordos provenientes do glicerol do Laboratório de Tecnologia

Na tabela B.2.7 estão apresentados os valores das massas de ácidos gordos e ácido sulfúrico e volume de metanol utilizados nas reacções e na tabela B.2.9 estão apresentados os valores dos resultados obtidos das diferentes reacções de esterificação dos ácidos gordos provenientes dos sabões do glicerol do Laboratório de Tecnologia Química,

Professora Doutora Lídia Vasconcelos do Instituto Superior de Engenharia do Porto, com diferentes tempos de reacção.

Tabela B.2. 7 - Valores das massas dos ácidos gordos e de ácido sulfúrico bem como o volume de metanol utilizados nas várias reacções de esterificação.

	Tempo			
	1h	3h	6h	22h
m_{AG} (g)	25,9951	31,3796	29,6268	28,0327
V_{metanol} (mL)	11,0	14,0	13,0	12,0
m_{H₂SO₄} (g)	0,2730	0,3213	0,2917	0,2985

Antes de determinar o índice de acidez no final do tempo de reacção para cada ensaio efectuado, foi necessário padronizar a solução de hidróxido de potássio com ácido benzóico.

Tabela B.2. 8 - Padronização da solução de KOH.

m_{AB} (g)	0,1520
V_{gasto KOH} (mL)	8,00
C_{KOH} (mol/L)	0,155

A concentração da solução de hidróxido de potássio para a determinação do índice de acidez foi então 0,155mol/L e os valores encontram-se na tabela B.2.9. (exemplo de cálculo pág.61)

Tabela B.2. 9 - Valores obtidos para a determinação do índice de acidez dos ácidos gordos para os diferentes ensaios de esterificação.

	Tempo			
	1h	3h	6h	22h
m_{AG} (g)	0,5204	0,5075	0,5091	0,5126
V_{KOH} (mL)	1,80	0,80	0,50	0,40
I.A. (mg_{KOH}/g_{amostra})	30,08	13,71	8,54	6,79

A tabela B.2.10 apresenta os valores calculados relativamente ao rendimento e à conversão dos ácidos gordos para cada ensaio.

Tabela B.2. 10 – Valores calculados para o rendimento e a conversão dos ácidos gordos provenientes dos sabões do glicerol do Laboratório de Tecnologia.

	Tempo			
	1h	3h	6h	22h
m_{AG} (g)	25,9951	31,3796	29,6268	28,0327
$m_{biodiesel}$ (g)	16,2665	22,2976	20,8273	18,6620
η (% mássica)	62,58	71,06	70,30	66,57
X_{AG} (%)	83,32	91,37	94,68	95,99

Exemplo de cálculo para o ensaio de uma hora:

- Determinação do rendimento:

$$\eta (\%mássica) = \frac{m_{biodiesel}}{m_{AG}} \times 100$$

$$\eta (\%mássica) = \frac{16,2665}{25,9951} \times 100 = 62,58\%$$

- Determinação da conversão:

$$X_{AG} = \frac{n_{AGi} - n_{AGf}}{n_{AGi}} \times 100$$

$$n_{AGi} = \frac{m_{AGi}}{M_{AG}}$$

$$n_{AGi} = \frac{(25,9951 \times 0,568)}{282,46} = 0,05227mol$$

$$n_{AGf} = \frac{I.A. \times m_{biodiesel}}{1000 \times M_{KOH}}$$

$$n_{AGf} = \frac{30,08 \times 16,2665}{1000 \times 56,11} = 0,008720mol$$

$$X_{AG} = \frac{0,05227 - 0,008720}{0,05227} \times 100 = 83,32\%$$

Foi realizada a análise dos ésteres metílicos para cada reacção por cromatografia gasosa. Os valores das massas das amostras para cada ensaio então apresentados na tabela B.2.11.

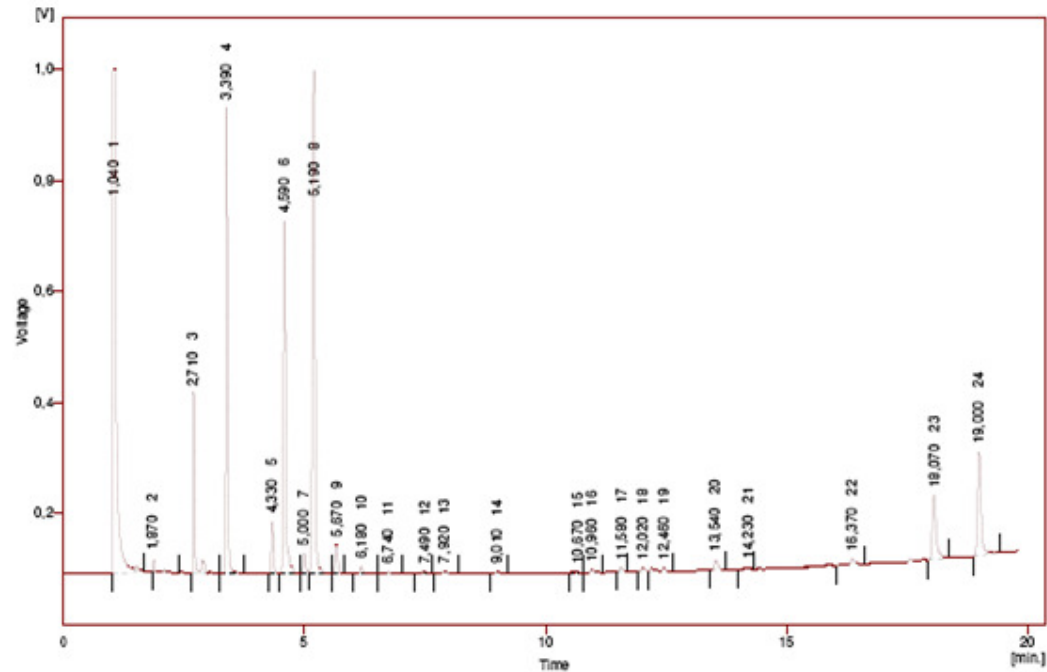
Dados:

$$C_{\text{padrão}} = 9,572\text{g/L}$$

Tabela B.2. 11 - Valores das massas das amostras utilizadas para a análise na cromatografia para os diferentes tempos de reacção.

	1h	3h	6h
m_{amostra} (g)	0,1027	0,0984	0,0995

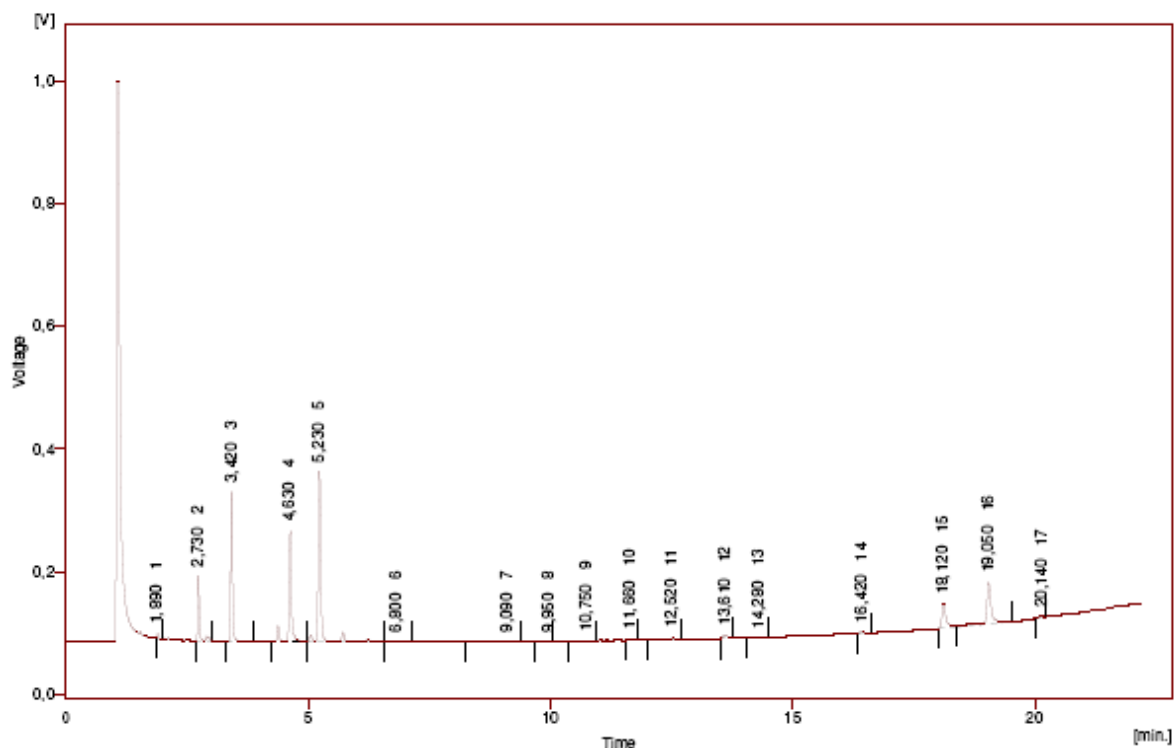
- Reacção de esterificação de 1hora:



Result Table - Calculation Method Uncal

Reten. Time	Area [mV.s]	Height [mV]	Area % [%]	Height % [%]	W05 [min]
1,040	4742,524	908,022	29,7	21,6	0,08
1,870	69,857	21,810	0,4	0,5	0,03
2,710	825,200	317,870	5,2	7,6	0,04
3,390	2019,627	839,001	12,7	20,0	0,04
4,330	283,622	92,549	1,8	2,2	0,05
4,590	2133,795	634,030	13,4	15,1	0,05
5,000	125,894	36,161	0,8	0,9	0,06
5,190	3332,707	905,318	20,9	21,6	0,06
5,670	197,373	52,348	1,2	1,2	0,07
6,180	60,126	12,579	0,4	0,3	0,07
6,740	20,841	3,035	0,1	0,1	0,09
7,490	22,634	4,204	0,1	0,1	0,09
7,920	35,520	4,889	0,2	0,1	0,10
9,010	15,983	2,629	0,1	0,1	0,10
10,670	19,010	2,261	0,1	0,1	0,10
10,960	39,688	5,587	0,2	0,1	0,10
11,580	42,778	8,698	0,3	0,2	0,08
12,020	46,879	7,609	0,3	0,2	0,11
12,460	95,786	6,756	0,6	0,2	0,09
13,540	100,032	18,116	0,6	0,4	0,09
14,230	19,915	2,839	0,1	0,1	0,09
16,370	96,379	10,471	0,6	0,2	0,10
18,070	645,055	115,203	4,0	2,7	0,09
19,000	968,859	186,696	6,1	4,4	0,09
Total	15959,685	4198,679	100,0	100,0	

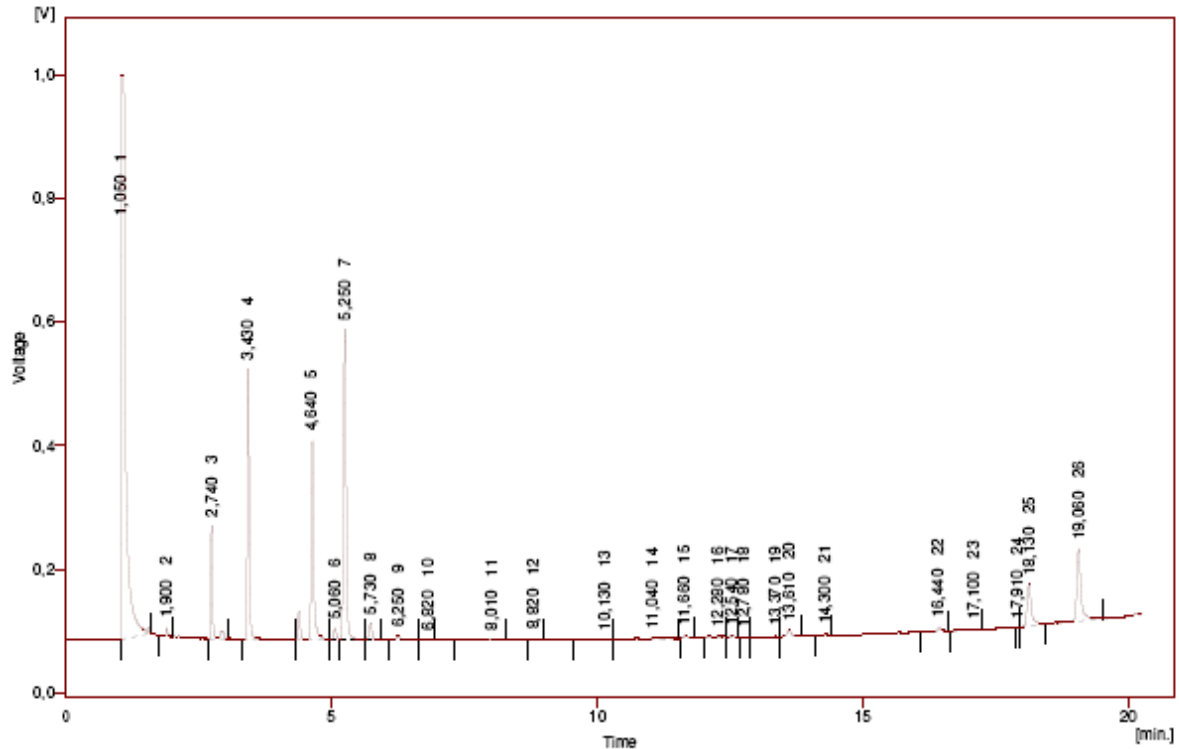
Figura B.2. 3 - Cromatograma da primeira injeção e respectivos valores obtidos da esterificação dos ácidos gordos provenientes do glicerol do Laboratório de Tecnologia da reacção de 1h.



Result Table - Calculation Method Uncal

Reten. Time	Area [mV.s]	Height [mV]	Area % [%]	Height % [%]	W05 [min]
1,890	15,516	7,569	0,4	0,8	0,03
2,730	257,517	105,888	7,1	11,2	0,04
3,420	615,931	244,446	17,0	25,9	0,04
4,630	690,613	179,969	19,1	19,1	0,06
5,230	1136,281	278,314	31,4	29,5	0,07
6,800	21,420	1,533	0,6	0,2	0,15
9,090	22,840	1,045	0,6	0,1	0,13
9,950	10,456	0,692	0,3	0,1	0,12
10,750	10,799	0,821	0,3	0,1	0,10
11,660	13,440	2,678	0,4	0,3	0,09
12,520	43,487	2,177	1,2	0,2	0,09
13,610	36,293	6,094	1,0	0,6	0,10
14,280	16,996	1,478	0,5	0,2	0,14
16,420	17,715	2,883	0,5	0,3	0,10
18,120	238,073	38,402	6,6	4,1	0,10
19,050	454,298	57,063	12,6	7,1	0,09
20,140	11,771	2,145	0,3	0,2	0,12
Total	3613,474	943,196	100,0	100,0	

Figura B.2. 4 - Cromatograma da segunda injeção e respectivos valores obtidos da esterificação dos ácidos gordos provenientes do glicerol do Laboratório de Tecnologia da reacção de 1h.

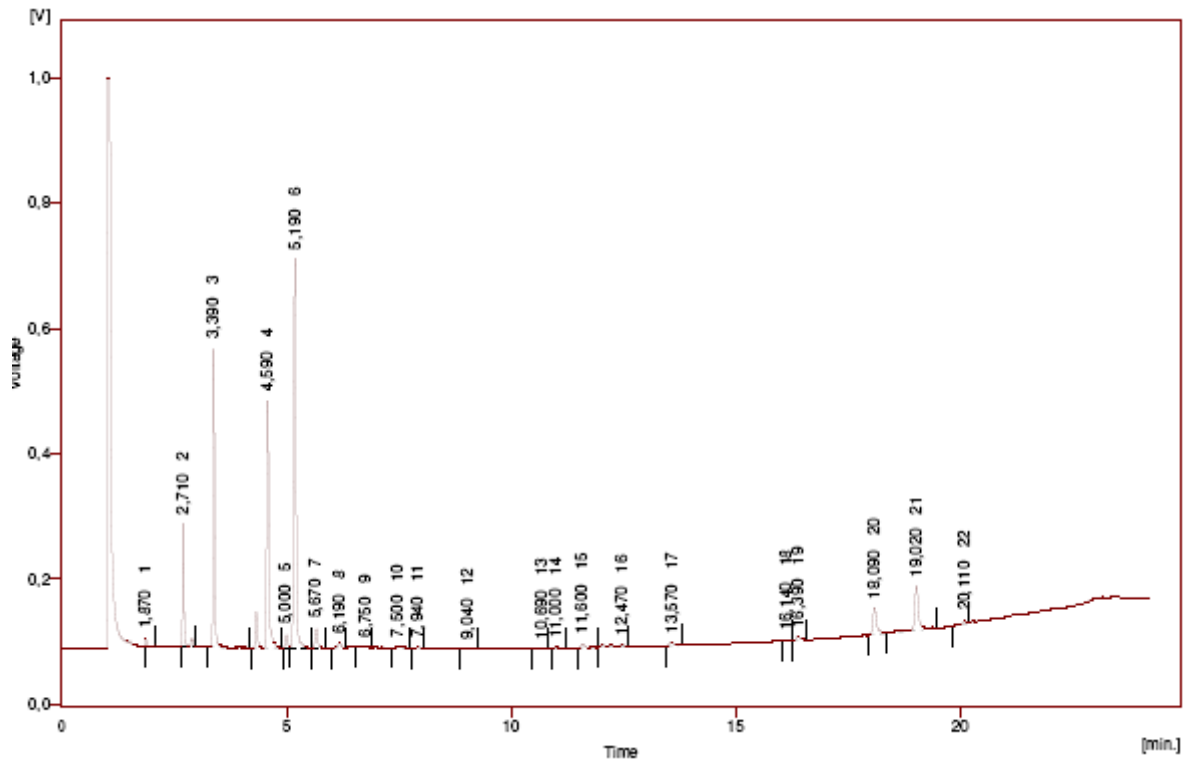


Result Table - Calculation Method Uncal

Reten. Time	Area [mV.s]	Height [mV]	Area % [%]	Height % [%]	W05 [min]
1,050	5658,076	913,352	47,5	34,5	0,09
1,900	28,174	13,710	0,2	0,5	0,04
2,740	441,658	183,687	3,7	6,9	0,04
3,430	1099,791	438,317	9,2	18,5	0,04
4,640	1251,316	320,761	10,5	12,1	0,05
5,060	65,991	18,330	0,6	0,7	0,06
5,250	1785,996	503,801	15,0	19,9	0,06
5,730	110,561	27,467	0,9	1,0	0,07
6,250	35,112	6,593	0,3	0,2	0,08
6,820	11,080	1,832	0,1	0,1	0,09
8,010	42,493	2,404	0,4	0,1	0,11
8,820	6,718	0,597	0,1	0,0	0,08
10,130	23,823	1,138	0,2	0,0	0,16
11,040	47,834	1,633	0,4	0,1	0,09
11,660	25,840	4,647	0,2	0,2	0,09
12,280	38,065	2,522	0,3	0,1	0,16
12,540	14,937	3,157	0,1	0,1	0,08
12,780	3,297	0,545	0,0	0,0	0,12
13,370	7,301	0,444	0,1	0,0	0,06
13,610	59,805	10,280	0,5	0,4	0,09
14,300	16,253	2,130	0,1	0,1	0,11
16,440	44,195	5,281	0,4	0,2	0,10
17,100	21,050	0,961	0,2	0,0	0,24
17,910	2,799	0,910	0,0	0,0	0,07
18,130	400,783	67,396	3,4	2,5	0,09
19,060	679,969	116,832	5,7	4,4	0,09
Total	11922,817	2648,727	100,0	100,0	

Figura B.2. 5 - Cromatograma da terceira injeção e respectivos valores obtidos da esterificação dos ácidos gordos provenientes do glicerol do Laboratório de Tecnologia da reacção de 1h.

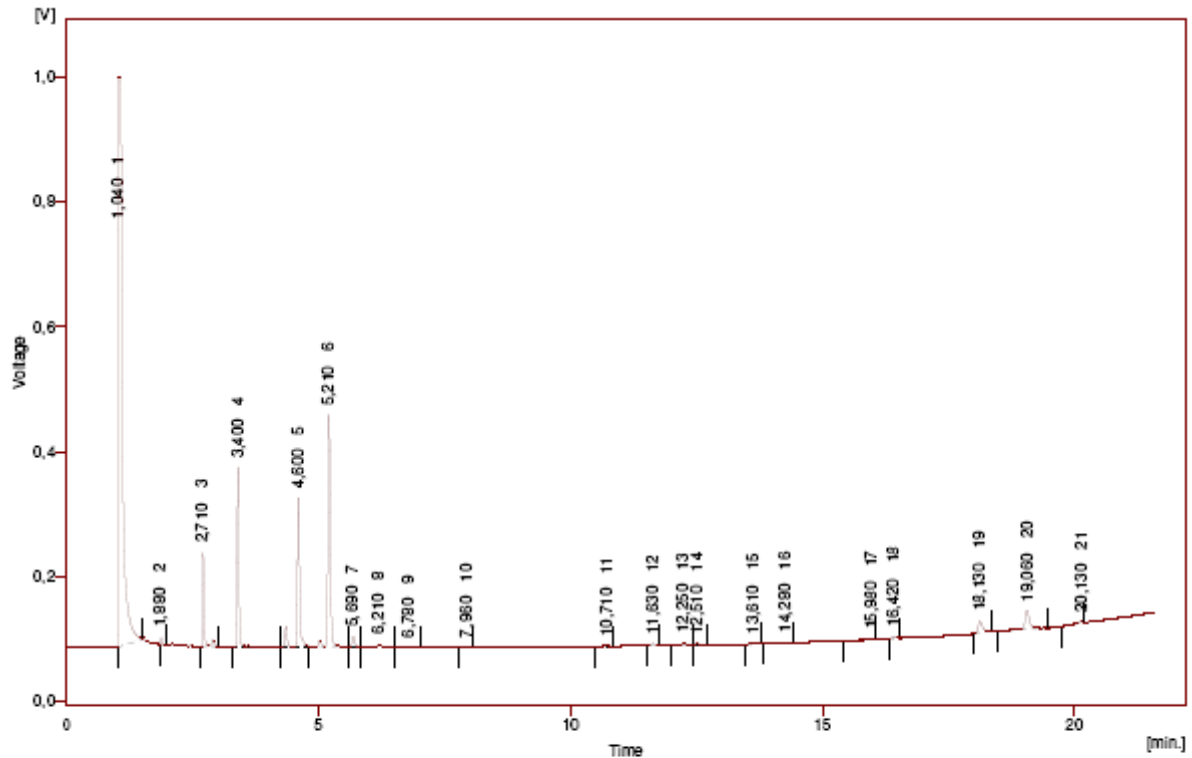
- Reacção de esterificação de 3hora:



Result Table - Calculation Method Uncal

Reten. Time	Area [mV.s]	Height [mV]	Area % [%]	Height % [%]	W05 [min]
1,870	27,758	12,313	0,4	0,6	0,04
2,710	508,141	197,086	7,5	10,3	0,04
3,390	1217,607	476,826	18,0	24,9	0,05
4,590	1536,364	394,696	22,8	20,6	0,05
5,000	69,927	19,559	1,0	1,0	0,07
5,190	2204,420	622,006	32,7	32,5	0,06
5,670	114,590	29,640	1,7	1,5	0,06
6,190	33,313	7,635	0,5	0,4	0,07
6,750	10,502	1,951	0,2	0,1	0,05
7,500	27,621	2,994	0,4	0,2	0,11
7,940	16,646	2,764	0,2	0,1	0,09
9,040	10,055	1,129	0,1	0,1	0,15
10,690	12,018	1,359	0,2	0,1	0,09
11,000	14,812	1,593	0,2	0,1	0,21
11,600	34,574	6,017	0,5	0,3	0,08
12,470	88,692	4,503	1,3	0,2	0,09
13,570	39,561	6,119	0,6	0,3	0,10
16,140	11,108	1,615	0,2	0,1	0,16
16,390	35,184	6,149	0,5	0,3	0,10
18,090	264,635	43,458	3,9	2,3	0,09
19,020	453,451	70,794	6,7	3,7	0,09
20,110	22,278	4,001	0,3	0,2	0,08
Total	6751,254	1914,507	100,0	100,0	

Figura B.2. 6- Cromatograma da primeira injeção e respectivos valores obtidos da esterificação dos ácidos gordos provenientes do glicerol do Laboratório de Tecnologia da reacção de 3h.

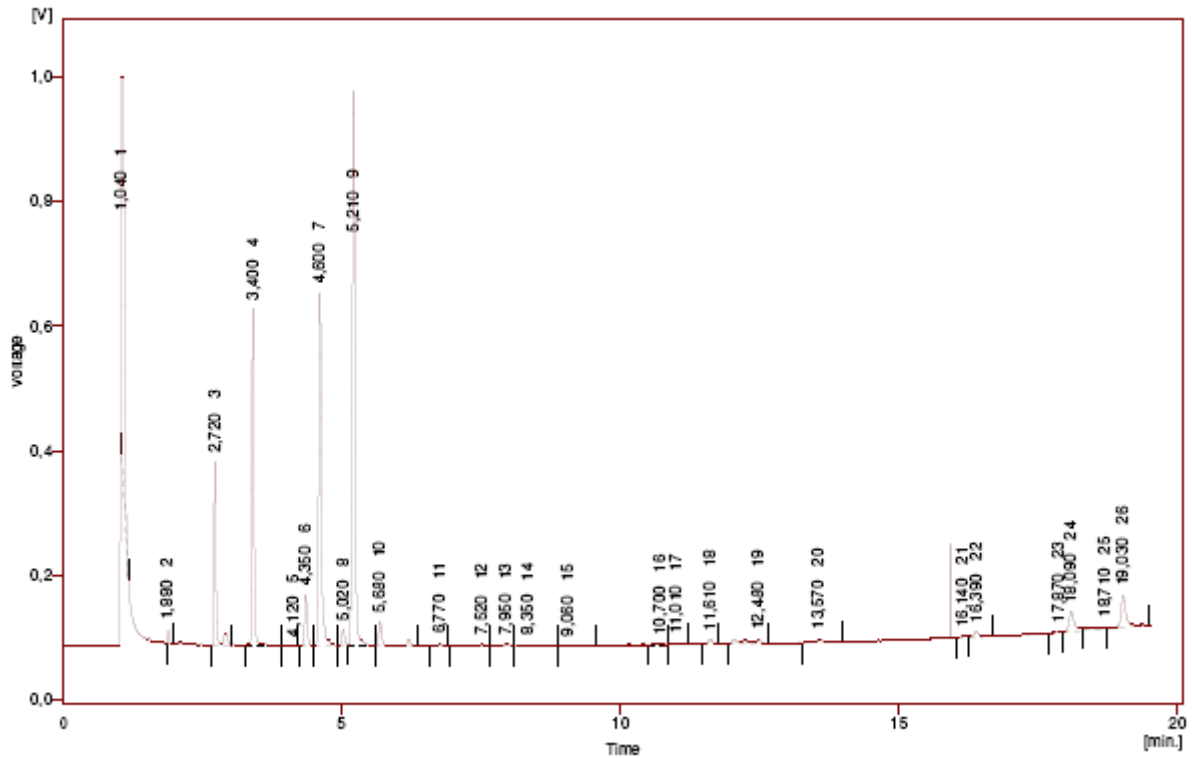


Result Table - Calculation Method Uncal

Reten. Time	Area [mV.s]	Height [mV]	Area % [%]	Height % [%]	W05 [min]
1,040	5476,529	913,088	59,2	44,3	0,09
1,880	19,599	10,667	0,2	0,5	0,04
2,710	325,180	149,454	3,5	7,2	0,04
3,400	699,146	287,659	7,6	13,9	0,04
4,600	853,858	238,958	9,2	11,6	0,06
5,210	1297,458	372,327	14,0	18,0	0,06
5,690	63,193	16,279	0,7	0,8	0,06
6,210	33,098	4,913	0,4	0,2	0,08
6,780	10,983	1,335	0,1	0,1	0,11
7,960	10,953	1,605	0,1	0,1	0,10
10,710	10,441	1,162	0,1	0,1	0,13
11,630	14,800	3,025	0,2	0,1	0,09
12,250	23,643	1,925	0,3	0,1	0,09
12,510	11,955	2,403	0,1	0,1	0,08
13,610	16,535	2,587	0,2	0,1	0,11
14,280	10,075	0,655	0,1	0,0	0,18
15,980	12,742	0,379	0,1	0,0	0,20
16,420	15,037	2,960	0,2	0,1	0,09
18,130	116,751	18,319	1,3	0,9	0,10
19,060	207,280	30,317	2,2	1,5	0,10
20,130	22,666	2,878	0,2	0,1	0,09
Total	9251,923	2062,896	100,0	100,0	

Figura B.2. 7 - Cromatograma da segunda injeção e respectivos valores obtidos da esterificação dos ácidos gordos provenientes do glicerol do Laboratório de Tecnologia da reacção de 3h.

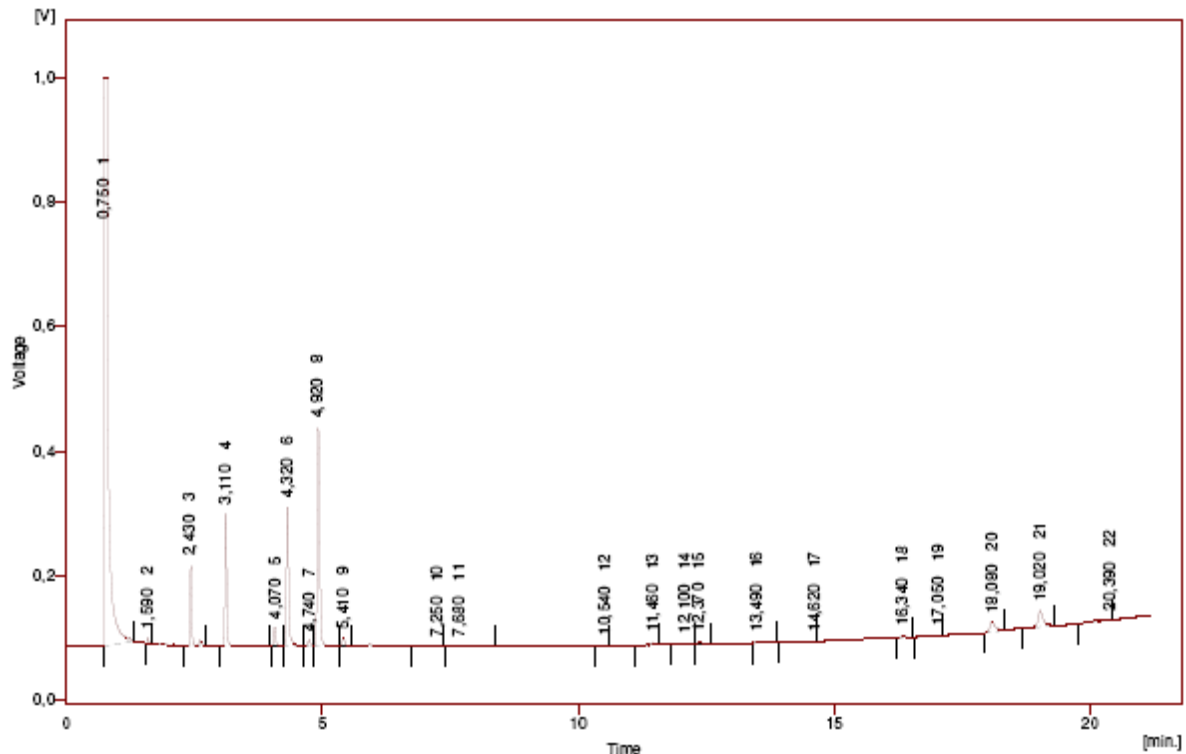
- Reacção de esterificação de 6hora:



Result Table - Calculation Method Uncal

Reten. Time	Area [mV.s]	Height [mV]	Area % [%]	Height % [%]	W05 [min]
1,040	2890,535	606,967	24,4	19,0	0,08
1,880					
2,720	761,884	294,149	6,4	9,2	0,05
3,400	1397,706	541,108	11,8	16,9	0,04
4,120	10,671	1,811	0,1	0,1	0,06
4,350	258,961	81,576	2,2	2,5	0,06
4,600	1957,100	566,200	16,5	17,7	0,06
5,020	93,511	25,951	0,8	0,8	0,07
5,210	3190,210	890,800	26,9	27,8	0,06
5,680	203,951	38,821	1,7	1,2	0,07
6,770	18,233	2,758	0,2	0,1	0,09
7,520	21,343	3,214	0,2	0,1	0,09
7,950	27,496	4,064	0,2	0,1	0,10
8,350	21,356	1,024	0,2	0,0	0,15
9,060	22,751	1,325	0,2	0,0	0,23
10,700	13,111	1,551	0,1	0,0	0,10
11,010	15,755	1,410	0,1	0,0	0,21
11,610	40,327	7,927	0,3	0,2	0,09
12,480	122,935	5,965	1,0	0,2	0,09
13,570	42,580	4,820	0,4	0,2	0,12
16,140	16,124	2,321	0,1	0,1	0,16
16,390	62,520	8,958	0,5	0,3	0,10
17,870	18,769	2,539	0,2	0,1	0,13
18,090	220,516	32,018	1,9	1,0	0,10
18,710	62,154	1,886	0,5	0,1	0,27
19,030	340,609	50,954	2,9	1,8	0,10
19,030					
19,030					
Total	11869,484	3200,735	100,0	100,0	

Figura B.2. 8 - Cromatograma da primeira injeção e respectivos valores obtidos da esterificação dos ácidos gordos provenientes do glicerol do Laboratório de Tecnologia da reacção de 6h.



Result Table - Calculation Method Uncal

Reten. Time	Area [mV.s]	Height [mV]	Area % [%]	Height % [%]	W05 [min]
0,750	5400,550	914,009	61,1	46,8	0,09
1,590	15,480	9,614	0,2	0,5	0,03
2,430	294,653	128,099	3,3	6,6	0,04
3,110	513,200	212,999	5,8	10,9	0,04
4,070	92,492	30,888	1,0	1,6	0,06
4,320	718,343	224,150	8,1	11,5	0,08
4,740	31,558	9,630	0,4	0,5	0,06
4,920	1192,620	350,421	13,5	17,9	0,06
5,410	53,735	13,905	0,6	0,7	0,07
7,250	12,918	1,357	0,1	0,1	0,09
7,680	22,371	1,668	0,3	0,1	0,10
10,540	10,044	0,988	0,1	0,1	0,19
11,460	21,796	3,199	0,2	0,2	0,09
12,100	25,542	1,762	0,3	0,1	0,09
12,370	11,520	1,994	0,1	0,1	0,09
13,490	24,817	2,622	0,3	0,1	0,13
14,620	19,529	0,243	0,2	0,0	0,07
16,340	19,391	3,158	0,2	0,2	0,09
17,050	13,601	0,606	0,2	0,0	0,07
18,080	121,429	16,206	1,4	0,8	0,12
19,020	179,503	25,971	2,0	1,3	0,11
20,390	39,826	1,032	0,5	0,1	0,08
Total	8834,899	1954,520	100,0	100,0	

Figura B.2. 9 - Cromatograma da segunda injeção e respectivos valores obtidos da esterificação dos ácidos gordos provenientes do glicerol do Laboratório de Tecnologia da reacção de 6h.

Esterificação dos ácidos gordos derivados do glicerol bruto fornecido pela empresa SOCIPOLE SA

Na tabela B.2.12 estão apresentados os valores obtidos das diferentes reacções de esterificação dos ácidos gordos provenientes dos sabões do glicerol bruto fornecido pela empresa SOCIPOLE SA.

Este estudo baseou-se na variação do tempo de reacção (ensaio B1) e na variação da quantidade de metanol na reacção de esterificação (ensaio B2).

Foram efectuadas várias injecções em cromatografia gasosa para cada ensaio sendo apresentado os respectivos cromatogramas.

Ensaio B1

A tabela B.2.12 apresenta os valores das massas de ácidos gordos e de ácido sulfúrico bem como o volume de metanol utilizado nas várias reacções efectuadas.

Tabela B.2. 12 - Valores das massas dos ácidos gordos e de ácido sulfúrico bem como o volume de metanol utilizados nas várias reacções de esterificação.

	Tempo			
	1h	3h	6h	22h
m_{AG} (g)	46,8360	47,0770	49,3655	44,7979
$V_{metanol}$ (mL)	20,0	20,0	21,0	19,0
$m_{H_2SO_4}$ (g)	0,4735	0,4886	0,5001	0,4423

A concentração da solução de hidróxido de potássio para a determinação do índice de acidez foi então 0,087mol/L (Tabela B.1.6). Os valores para a sua determinação encontram-se na tabela B.2.13. (exemplo de cálculo pág.61)

Tabela B.2. 13 - Valores obtidos para a determinação do índice de acidez dos ácidos gordos para os diferentes ensaios de esterificação.

	Tempo			
	1h	3h	6h	22h
m_{AG} (g)	0,4773	0,4884	0,4884	0,5064
V_{KOH} (mL)	6,10	5,70	2,10	0,80
$I.A$ ($mg_{KOH}/g_{amostra}$)	62,39	56,97	20,99	7,71

Na tabela B.2.14 estão apresentados os valores calculados relativamente ao rendimento e à conversão dos ácidos gordos. (exemplo de cálculo pág.92)

Tabela B.2. 14 - Valores calculados para o rendimento e a conversão dos ácidos gordos provenientes dos sabões do glicerol bruto da SOCIPOLE.

	Tempo			
	1h	3h	6h	22h
m_{AG} (g)	46,8360	47,0770	49,3655	44,7979
$m_{biodiesel}$ (g)	30,9118	31,8392	35,2749	30,1937
η (% mássica)	66,00	67,63	71,46	67,40
X_{AG} (%)	65,28	67,84	87,35	95,62

Foi realizada a análise dos ésteres metílicos para cada reacção por cromatografia gasosa. Os valores das massas das amostras para cada ensaio então apresentados na tabela B.2.15.

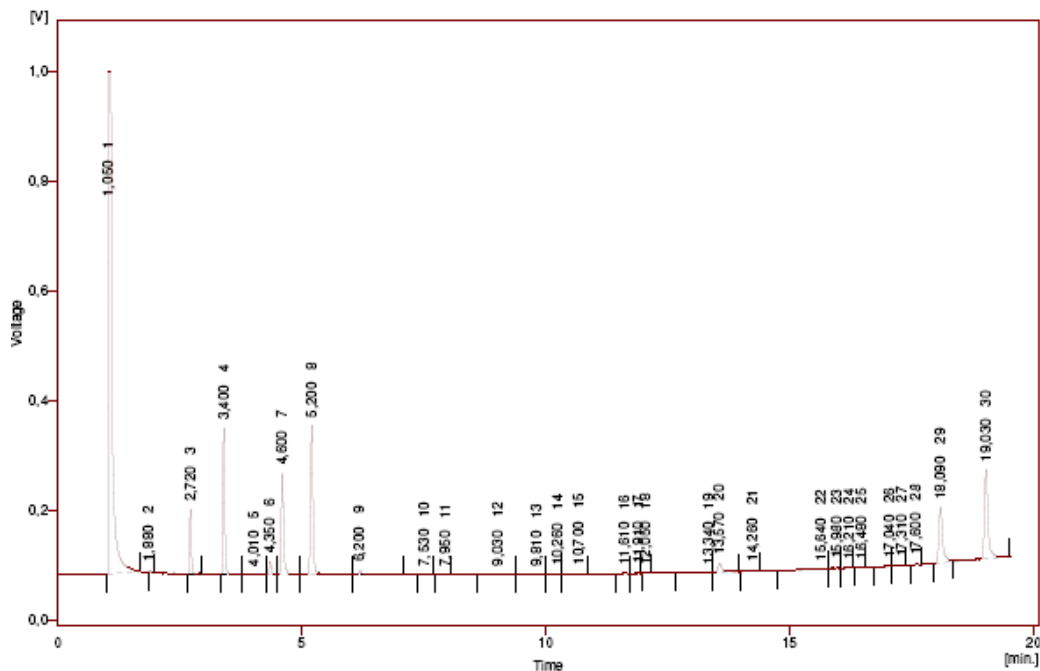
Dados:

$$C_{padr\tilde{a}o} = 10,014g/L$$

Tabela B.2. 15 - Valores das massas das amostras utilizadas para a análise na cromatografia para os diferentes tempos de reacção.

	1h	3h	6h	22h
$m_{amostra}$ (g)	0,0936	0,0945	0,0933	0,0993

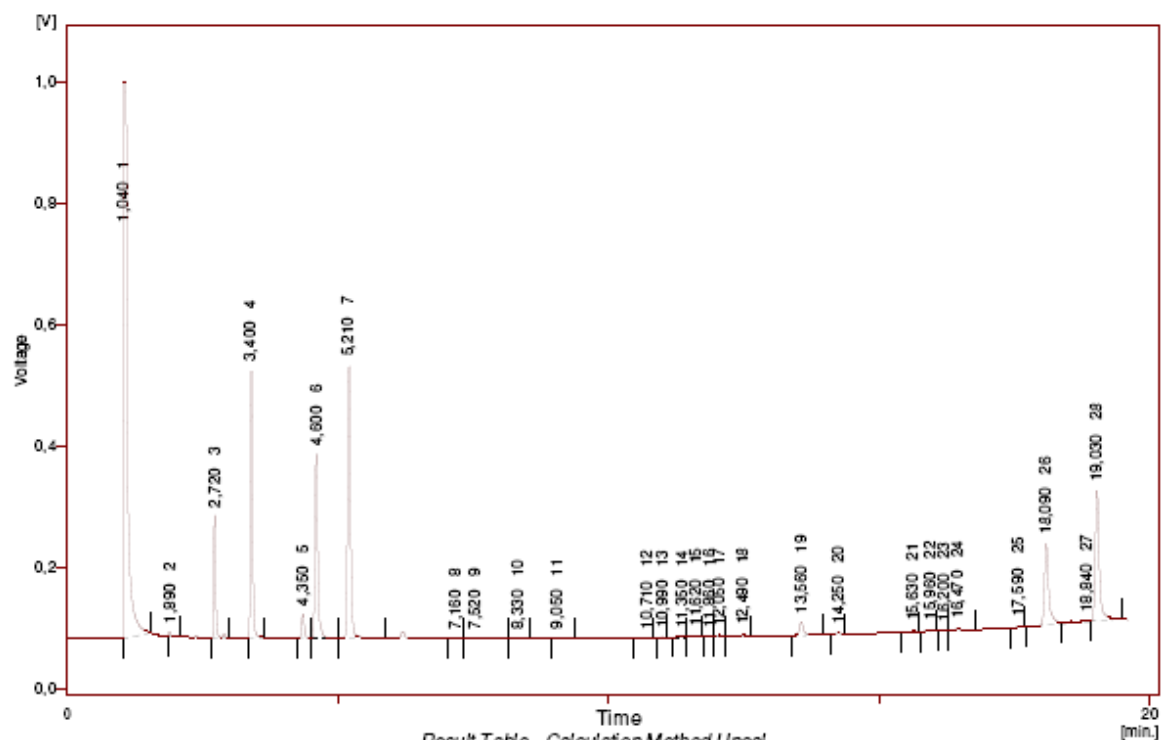
- Reacção de esterificação de 1h:



Result Table - Calculation Method Uncal

Reten. Time	Area [mV.s]	Height [mV]	Area % [%]	Height % [%]	W05 [min]
1,050	5102,513	916,460	53,6	43,7	0,09
1,880	9,350	4,995	0,1	0,2	0,03
2,720	267,554	117,700	2,8	5,6	0,04
3,400	672,764	267,305	7,1	12,8	0,04
4,010	8,909	0,833	0,1	0,1	0,03
4,350	76,567	24,421	0,8	1,2	0,06
4,600	615,157	184,277	6,5	8,8	0,06
5,200	986,541	273,120	10,4	13,0	0,06
6,200	48,903	6,898	0,5	0,3	0,05
7,530	10,311	1,284	0,1	0,1	0,13
7,950	9,405	1,065	0,1	0,1	0,13
9,030	17,582	1,475	0,2	0,1	0,11
9,810	9,371	0,512	0,1	0,0	0,20
10,260	8,451	0,451	0,1	0,0	0,08
10,700	9,054	0,645	0,1	0,0	0,10
11,610	8,882	1,392	0,1	0,1	0,10
11,910	2,238	0,311	0,0	0,0	0,05
12,050	9,052	1,605	0,1	0,1	0,11
13,340	9,826	0,298	0,1	0,0	0,09
13,570	89,865	15,943	0,9	0,8	0,08
14,260	11,509	2,084	0,1	0,1	0,08
15,640	24,527	1,236	0,3	0,1	0,16
15,980	11,305	1,335	0,1	0,1	0,08
16,210	7,408	1,283	0,1	0,1	0,10
16,480	8,355	1,026	0,1	0,0	0,11
17,040	10,747	0,615	0,1	0,0	0,14
17,310	5,223	0,389	0,1	0,0	0,09
17,800	11,081	2,277	0,1	0,1	0,09
18,090	557,296	102,290	5,9	4,9	0,09
19,030	906,013	162,885	9,5	7,8	0,08
Total	9523,682	2096,420	100,0	100,0	

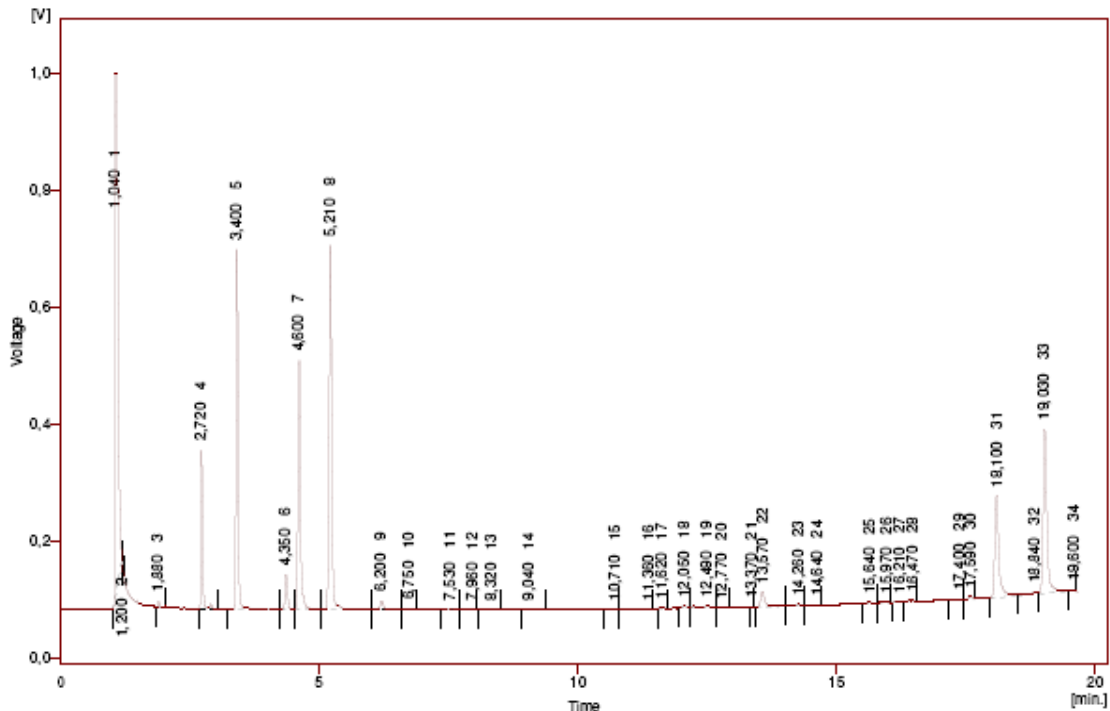
Figura B.2. 10 - Cromatograma da primeira injeção e respectivos valores obtidos da esterificação dos ácidos gordos provenientes do glicerol bruto da SOCIPOLÉ da reacção de 1h.



Result Table - Calculation Method Uncal

Reten. Time	Area [mV.s]	Height [mV]	Area % [%]	Height % [%]	W05 [min]
1,040	5041,632	917,584	42,2	33,3	0,09
1,890	20,858	7,923	0,2	0,3	0,04
2,720	481,506	201,222	4,0	7,3	0,04
3,400	1171,419	440,076	9,8	16,0	0,05
4,350	136,926	40,448	1,1	1,5	0,06
4,600	1092,326	303,642	9,1	11,0	0,06
5,210	1729,417	447,996	14,5	16,2	0,07
7,160	8,539	1,216	0,1	0,0	0,10
7,520	27,436	1,739	0,2	0,1	0,09
8,330	7,142	0,622	0,1	0,0	0,18
9,050	17,614	1,813	0,1	0,1	0,11
10,710	8,349	0,700	0,1	0,0	0,19
10,990	2,150	0,534	0,0	0,0	0,06
11,350	3,559	0,491	0,0	0,0	0,10
11,620	10,566	2,023	0,1	0,1	0,09
11,860	3,181	0,514	0,0	0,0	0,11
12,050	13,141	2,417	0,1	0,1	0,10
12,490	24,534	1,926	0,2	0,1	0,10
13,560	123,070	21,712	1,0	0,8	0,09
14,250	14,862	2,551	0,1	0,1	0,09
15,630	10,216	1,582	0,1	0,1	0,10
15,930	18,337	2,085	0,2	0,1	0,16
16,200	8,193	1,382	0,1	0,1	0,10
16,470	22,850	1,723	0,2	0,1	0,20
17,590	13,624	2,956	0,1	0,1	0,09
18,090	747,116	133,830	6,3	4,9	0,08
18,840	54,893	1,440	0,5	0,1	0,12
19,030	1135,962	215,444	9,5	7,8	0,08
Total	11949,420	2757,608	100,0	100,0	

Figura B.2. 11 - Cromatograma da segunda injeção e respectivos valores obtidos da esterificação dos ácidos gordos provenientes do glicerol bruto da SOCIPOLE da reacção de 1h.

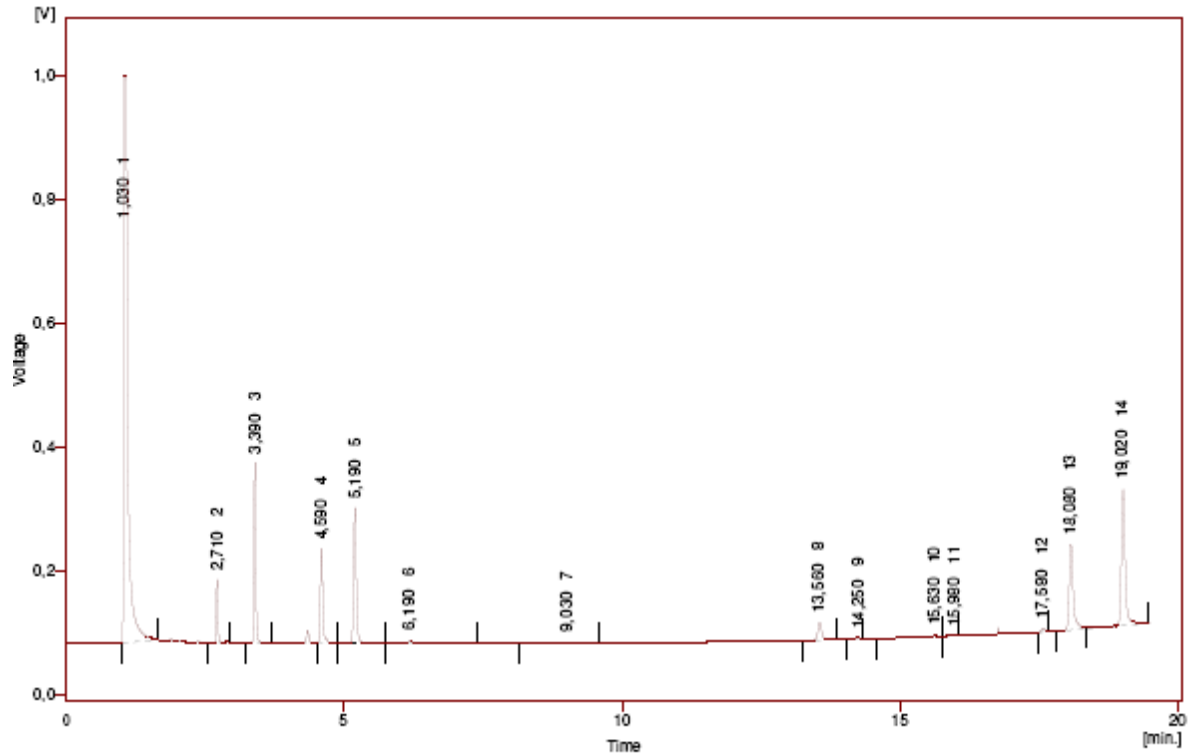


Result Table - Calculation Method Uncal

Reten. Time	Area [mV.s]	Height [mV]	Area % [%]	Height % [%]	W05 [min]
1,040	4447,999	902,545	32,7	26,2	0,09
1,200	3,965	0,756	0,0	0,0	0,02
1,880	18,401	9,306	0,1	0,3	0,04
2,720	611,308	271,146	4,5	7,9	0,04
3,400	1612,705	615,494	11,9	17,9	0,05
4,350	188,707	59,144	1,4	1,7	0,05
4,600	1467,998	425,162	10,8	12,3	0,05
5,210	2244,174	623,441	18,1	18,1	0,06
6,200	76,414	14,925	0,6	0,4	0,07
6,750	5,833	0,755	0,0	0,0	0,10
7,530	18,703	2,812	0,1	0,1	0,10
7,960	17,994	2,152	0,1	0,1	0,10
8,920	9,427	0,754	0,1	0,0	0,16
9,040	17,478	2,086	0,1	0,1	0,09
10,710	7,188	0,771	0,1	0,0	0,07
11,360	9,790	0,651	0,1	0,0	0,07
11,620	15,691	2,729	0,1	0,1	0,11
12,050	23,280	4,647	0,2	0,1	0,09
12,490	39,591	2,957	0,3	0,1	0,10
12,770	2,846	0,289	0,0	0,0	0,10
13,370	0,461	0,171	0,0	0,0	0,07
13,570	146,545	25,714	1,1	0,7	0,08
14,260	20,266	3,136	0,1	0,1	0,09
14,640	4,362	0,301	0,0	0,0	0,10
15,640	8,433	1,517	0,1	0,0	0,10
15,970	24,072	2,673	0,2	0,1	0,17
16,210	18,779	2,714	0,1	0,1	0,13
16,470	20,201	1,975	0,1	0,1	0,16
17,400	6,883	0,620	0,1	0,0	0,07
17,590	21,359	4,420	0,2	0,1	0,09
18,100	976,734	174,433	7,2	5,1	0,08
18,840	60,785	3,167	0,4	0,1	0,15
19,030	1443,513	250,917	10,6	5,2	0,08
19,600	14,995	1,778	0,1	0,1	0,10
Total	13606,882	3446,118	100,0	100,0	

Figura B.2. 12 - Cromatograma da terceira injeção e respectivos valores obtidos da esterificação dos ácidos gordos provenientes do glicerol bruto da SOCIPOLE da reacção de 1h.

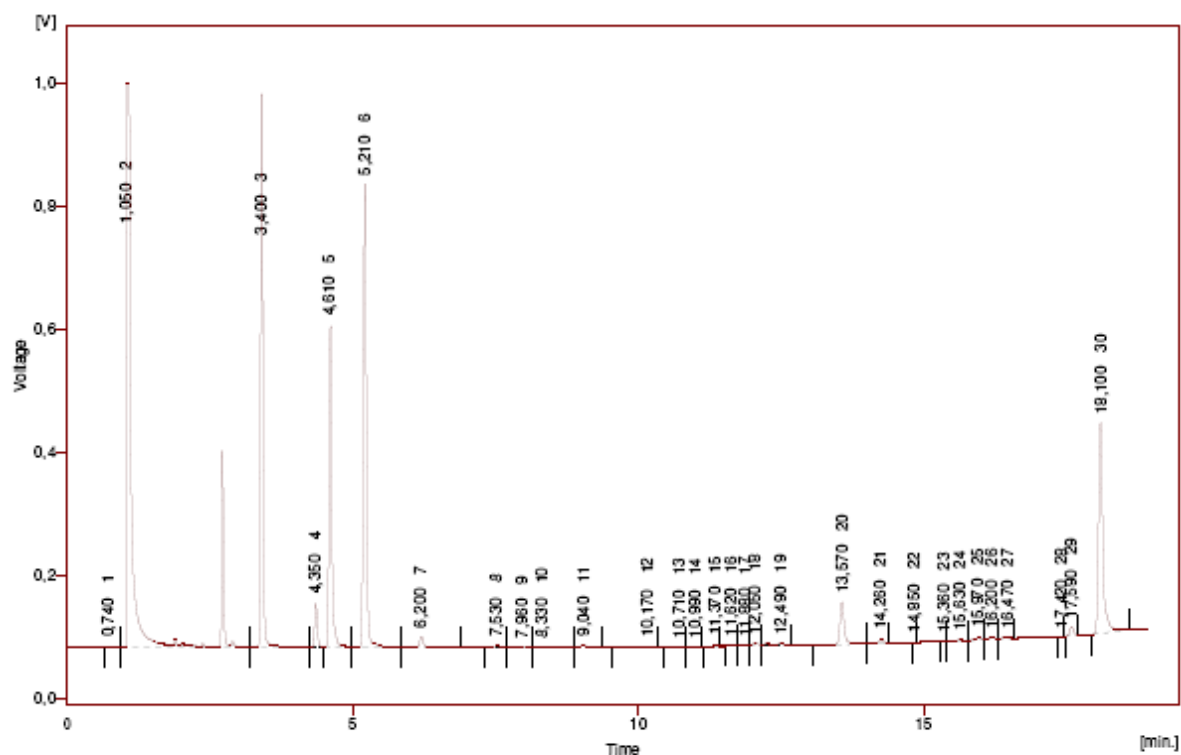
- Reacção de esterificação de 3h:



Result Table - Calculation Method Uncal

Reten. Time	Area [mV.s]	Height [mV]	Area % [%]	Height % [%]	W05 [min]
1,030	5081,547	917,648	54,3	44,0	0,08
2,710	213,811	102,060	2,3	4,9	0,04
3,390	677,923	292,022	7,2	14,0	0,04
4,590	487,003	152,244	5,2	7,3	0,06
5,190	771,219	218,776	8,2	10,5	0,05
6,190	59,889	5,712	0,6	0,3	0,08
9,030	31,943	2,110	0,3	0,1	0,10
13,560	143,349	27,898	1,5	1,3	0,08
14,250	13,561	2,483	0,1	0,1	0,05
15,630	28,431	1,581	0,3	0,1	0,12
15,980	10,977	1,102	0,1	0,1	0,16
17,580	25,229	5,651	0,3	0,3	0,09
18,080	711,565	158,790	7,6	6,6	0,05
19,020	1103,001	219,308	11,8	10,5	0,08
Total	9359,248	2087,382	100,0	100,0	

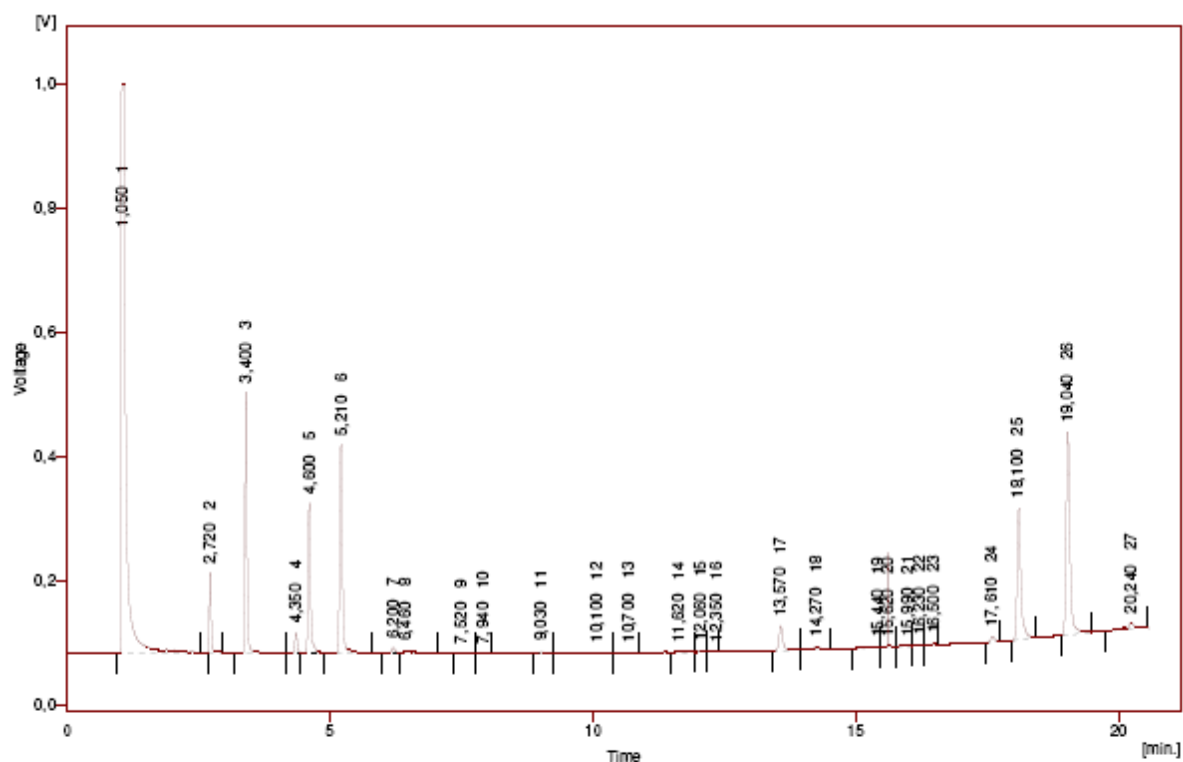
Figura B.2. 13 - Cromatograma da primeira injeção e respectivos valores obtidos da esterificação dos ácidos gordos provenientes do glicerol bruto da SOCIPOLE da reacção de 3h.



Result Table - Calculation Method Uncal

Reten. Time	Area [mV.s]	Height [mV]	Area % [%]	Height % [%]	W05 [min]
0,740	3,848	0,419	0,0	0,0	0,14
1,050	6374,251	917,541	38,8	25,1	0,09
3,400	2497,741	899,283	15,2	24,6	0,05
4,350	239,848	71,793	1,5	2,0	0,05
4,610	1820,577	522,672	11,1	14,3	0,06
5,210	2770,382	753,528	16,9	20,6	0,06
6,200	108,772	18,526	0,7	0,5	0,07
7,530	19,129	3,154	0,1	0,1	0,10
7,960	22,793	2,376	0,1	0,1	0,11
8,330	18,215	0,987	0,1	0,0	0,21
9,040	30,440	4,561	0,2	0,1	0,09
10,170	17,158	0,949	0,1	0,0	0,17
10,710	9,479	0,893	0,1	0,0	0,11
10,990	4,647	0,685	0,0	0,0	0,09
11,370	5,148	0,691	0,0	0,0	0,10
11,620	13,904	2,689	0,1	0,1	0,08
11,880	3,199	0,543	0,0	0,0	0,09
12,050	28,556	5,328	0,2	0,1	0,09
12,490	44,310	3,413	0,3	0,1	0,10
13,570	359,067	68,419	2,2	1,9	0,08
14,260	35,083	5,911	0,2	0,1	0,09
14,850	0,695	0,180	0,0	0,0	0,07
15,360	0,834	0,216	0,0	0,0	0,04
15,630	19,627	2,789	0,1	0,1	0,10
15,970	32,474	3,676	0,2	0,1	0,16
16,200	18,275	2,725	0,1	0,1	0,12
16,470	22,694	2,558	0,1	0,1	0,15
17,420	1,888	0,449	0,0	0,0	0,08
17,590	72,272	15,241	0,4	0,4	0,08
18,100	1823,165	342,119	11,1	8,4	0,09
Total	16423,271	3654,293	100,0	100,0	

Figura B.2. 14 - Cromatograma da segunda injeção e respectivos valores obtidos da esterificação dos ácidos gordos provenientes do glicerol bruto da SOCIPOLE da reacção de 3h.

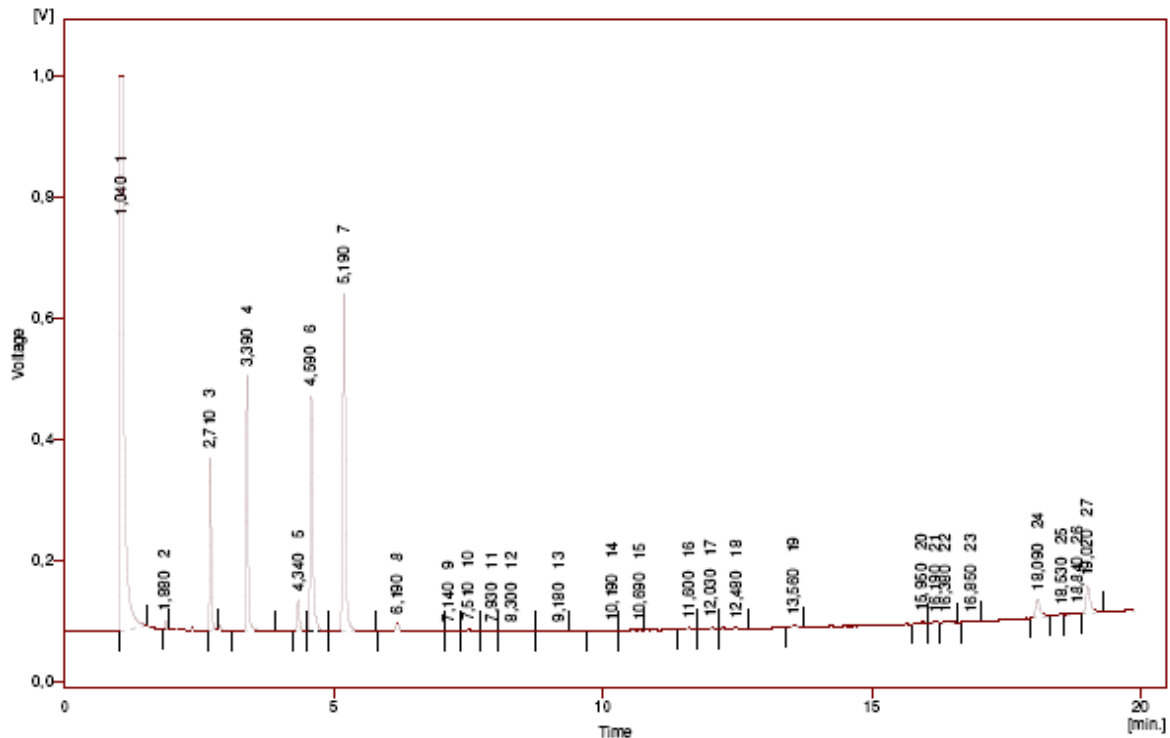


Result Table - Calculation Method Uncal

Reten. Time	Area [mV.s]	Height [mV]	Area % [%]	Height % [%]	W05 [min]
1,050	5584,150	916,526	43,4	33,8	0,09
2,720	317,900	128,380	2,5	4,7	0,05
3,400	1171,024	421,037	9,1	15,5	0,05
4,350	111,835	33,828	0,9	1,2	0,06
4,600	852,988	242,505	6,6	8,9	0,06
5,210	1328,119	338,576	10,3	12,4	0,07
6,200	58,225	9,571	0,5	0,4	0,08
6,460	68,456	3,204	0,5	0,1	0,36
7,520	12,691	1,690	0,1	0,1	0,10
7,940	10,630	1,034	0,1	0,0	0,16
9,030	16,410	2,587	0,1	0,1	0,10
10,100	24,428	0,539	0,2	0,0	0,32
10,700	10,716	0,760	0,1	0,0	0,20
11,620	15,007	1,508	0,1	0,1	0,10
12,060	15,566	2,786	0,1	0,1	0,10
12,350	10,220	0,939	0,1	0,0	0,16
13,570	204,481	39,569	1,6	1,5	0,09
14,270	42,006	4,757	0,3	0,2	0,11
15,440	13,996	0,737	0,1	0,0	0,09
15,620	102,787	1,359	0,8	0,1	0,18
15,990	19,592	1,709	0,2	0,1	0,18
16,230	12,024	1,749	0,1	0,1	0,12
16,500	11,198	1,601	0,1	0,1	0,12
17,610	45,654	9,092	0,4	0,3	0,08
18,100	1082,174	211,218	8,4	7,8	0,08
19,040	1655,955	327,084	12,9	12,1	0,08
20,240	73,707	9,267	0,6	0,3	0,09
Total	12871,937	2711,912	100,0	100,0	

Figura B.2. 15 - Cromatograma da terceira injeção e respectivos valores obtidos da esterificação dos ácidos gordos provenientes do glicerol bruto da SOCIPOLE da reacção de 3h.

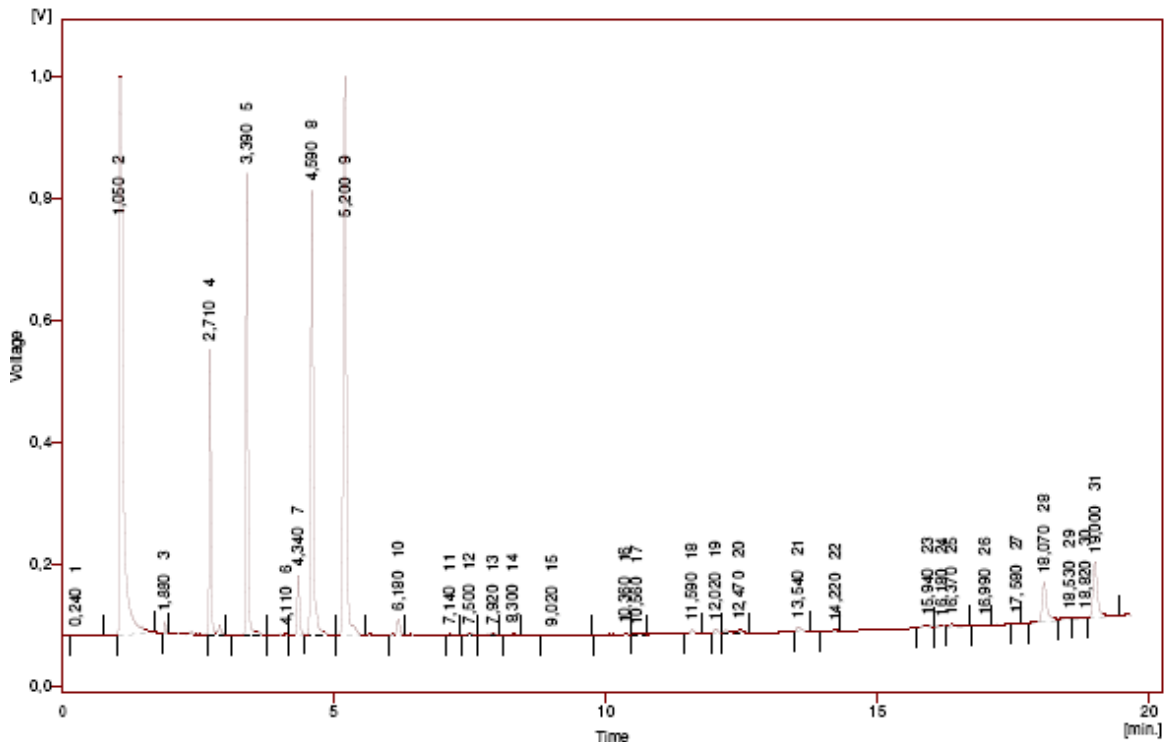
- Reacção de esterificação de 6h:



Result Table - Calculation Method Uncal

Reten. Time	Area [mV.s]	Height [mV]	Area % [%]	Height % [%]	W05 [min]
1,040	5147,633	917,431	46,0	33,3	0,08
1,880	24,068	13,786	0,2	0,5	0,04
2,710	555,783	284,529	5,2	10,5	0,04
3,390	1068,469	422,204	9,6	15,3	0,04
4,340	160,543	50,642	1,4	1,8	0,06
4,590	1299,883	387,877	11,5	14,1	0,06
5,190	2019,482	557,282	18,1	20,2	0,07
6,190	96,247	14,017	0,9	0,5	0,07
7,140	12,472	1,539	0,1	0,1	0,11
7,510	16,422	2,534	0,1	0,1	0,10
7,930	14,940	1,652	0,1	0,1	0,18
8,300	19,770	1,032	0,2	0,0	0,16
9,180	14,528	0,742	0,1	0,0	0,09
10,190	11,601	0,725	0,1	0,0	0,18
10,690	13,681	0,790	0,1	0,0	0,24
11,600	16,778	2,898	0,2	0,1	0,09
12,030	16,954	2,887	0,2	0,1	0,09
12,480	29,547	2,287	0,3	0,1	0,09
13,560	37,043	5,358	0,3	0,2	0,11
15,950	29,272	2,907	0,3	0,1	0,18
16,190	19,022	2,575	0,2	0,1	0,14
16,380	22,824	2,201	0,2	0,1	0,20
16,850	11,668	1,090	0,1	0,0	0,24
18,090	194,291	30,634	1,7	1,1	0,10
18,530	36,937	2,335	0,3	0,1	0,18
18,840	16,315	1,456	0,1	0,1	0,10
19,020	253,451	44,081	2,3	1,6	0,09
Total	11178,623	2757,791	100,0	100,0	

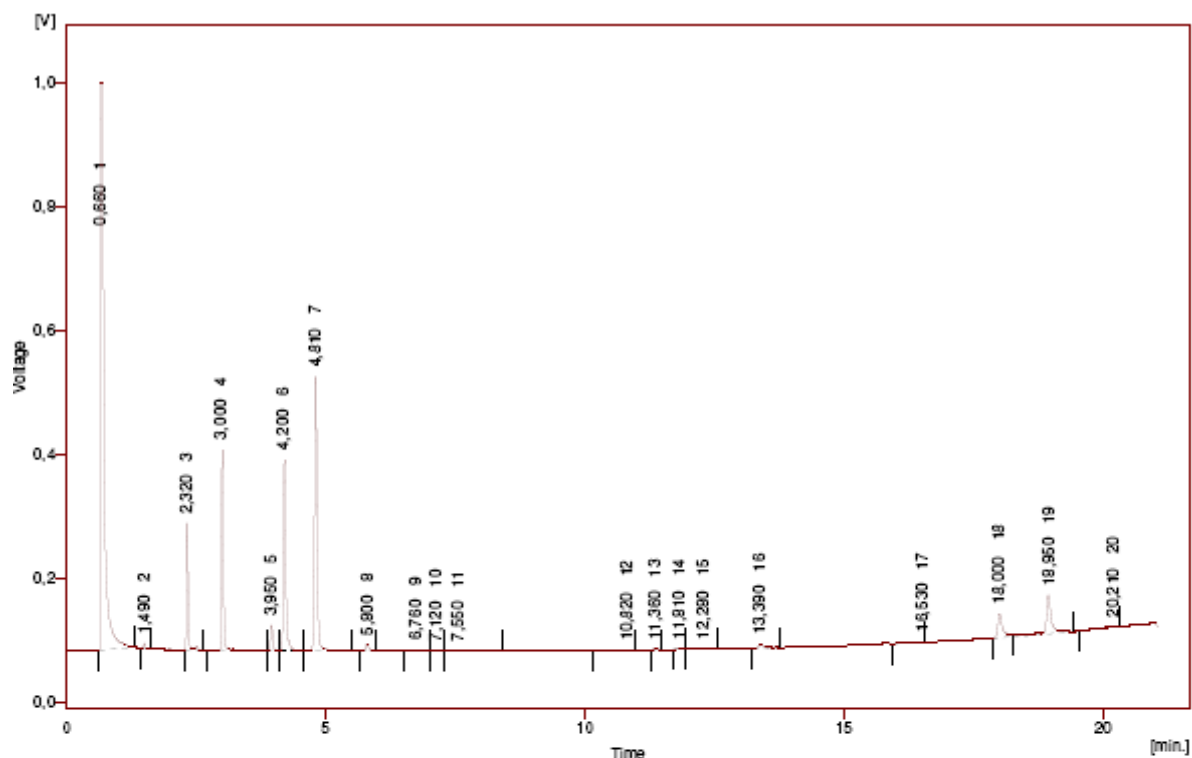
Figura B.2. 16 - Cromatograma da primeira injeção e respectivos valores obtidos da esterificação dos ácidos gordos provenientes do glicerol bruto da SOCIPOLE da reacção de 6h.



Result Table - Calculation Method Uncal

Reten. Time	Area [mV.s]	Height [mV]	Area % [%]	Height % [%]	W05 [min]
0,240	15,301	0,676	0,1	0,0	0,24
1,050	5371,752	917,577	32,7	22,1	0,09
1,880	33,115	18,517	0,2	0,4	0,04
2,710	1026,528	468,566	6,3	11,3	0,04
3,390	1909,711	758,193	11,6	18,2	0,04
4,110	14,996	1,790	0,1	0,0	0,05
4,340	313,986	97,990	1,9	2,4	0,06
4,590	2458,910	729,914	15,0	17,5	0,06
5,200	3634,182	916,554	22,1	22,0	0,07
6,180	115,339	25,876	0,7	0,6	0,08
7,140	11,149	1,936	0,1	0,0	0,08
7,500	27,447	4,665	0,2	0,1	0,10
7,920	31,263	3,648	0,2	0,1	0,12
8,300	16,330	1,652	0,1	0,0	0,21
9,020	26,755	1,272	0,2	0,0	0,12
10,360	17,268	0,552	0,1	0,0	0,15
10,560	13,141	1,211	0,1	0,0	0,22
10,580	13,141	1,211	0,1	0,0	0,22
11,590	32,997	6,145	0,2	0,1	0,08
12,020	34,399	6,854	0,2	0,2	0,09
12,470	57,819	4,734	0,4	0,1	0,09
13,540	56,314	8,876	0,3	0,2	0,11
14,220	17,303	1,926	0,1	0,0	0,12
15,940	51,995	5,261	0,3	0,1	0,18
16,190	36,100	4,429	0,2	0,1	0,15
16,370	47,997	4,482	0,3	0,1	0,16
16,990	11,847	1,086	0,1	0,0	0,13
17,590	10,523	2,158	0,1	0,1	0,09
18,070	402,875	64,780	2,5	1,8	0,09
18,530	48,143	3,531	0,3	0,1	0,24
18,820	32,562	3,048	0,2	0,1	0,11
19,000	537,096	91,559	3,3	2,2	0,09
Total	16415,162	4159,463	100,0	100,0	

Figura B.2. 17 - Cromatograma da segunda injeção e respectivos valores obtidos da esterificação dos ácidos gordos provenientes do glicerol bruto da SOCIPOLE da reação de 6h.

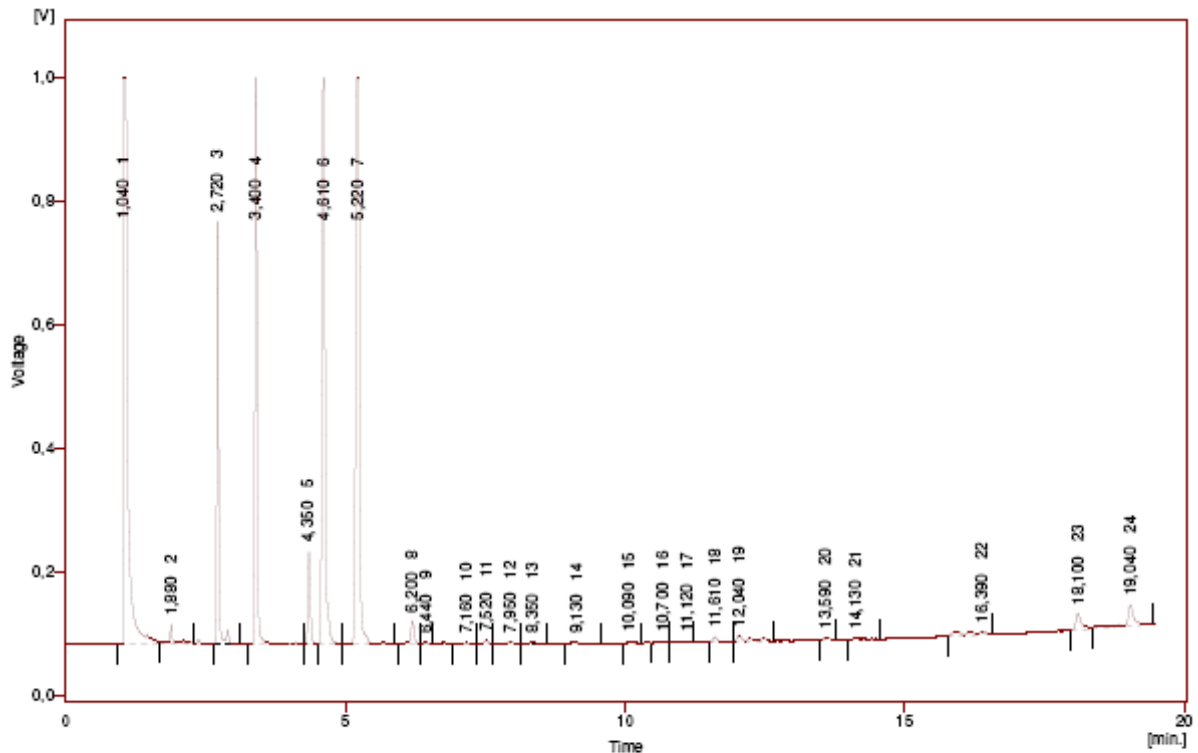


Result Table - Calculation Method Uncal

Reten. Time	Area [mV.s]	Height [mV]	Area % [%]	Height % [%]	W05 [min]
0,660	5075,760	916,195	50,3	38,6	0,08
1,490	16,095	8,272	0,2	0,3	0,04
2,320	445,713	204,514	4,4	8,6	0,04
3,000	819,877	324,196	8,1	13,4	0,05
3,950	126,327	41,124	1,3	1,7	0,06
4,200	1010,316	307,964	10,0	13,0	0,06
4,810	1600,395	442,015	15,9	18,8	0,07
5,800	45,775	10,770	0,5	0,5	0,07
6,760	14,007	1,164	0,1	0,0	0,11
7,120	12,338	1,967	0,1	0,1	0,10
7,550	28,297	1,510	0,3	0,1	0,10
10,820	14,634	0,440	0,1	0,0	0,27
11,360	13,399	2,366	0,1	0,1	0,10
11,810	13,916	2,536	0,1	0,1	0,10
12,280	32,492	2,132	0,3	0,1	0,12
13,390	45,164	5,600	0,4	0,2	0,10
16,530	23,316	0,381	0,2	0,0	0,07
18,000	258,869	39,132	2,6	1,6	0,09
18,950	466,449	62,245	4,6	2,6	0,09
20,210	26,390	1,834	0,3	0,1	0,18
Total	10089,527	2376,357	100,0	100,0	

Figura B.2. 18 - Cromatograma da terceira injeção e respectivos valores obtidos da esterificação dos ácidos gordos provenientes do glicerol bruto da SOCIPOLE da reacção de 6h.

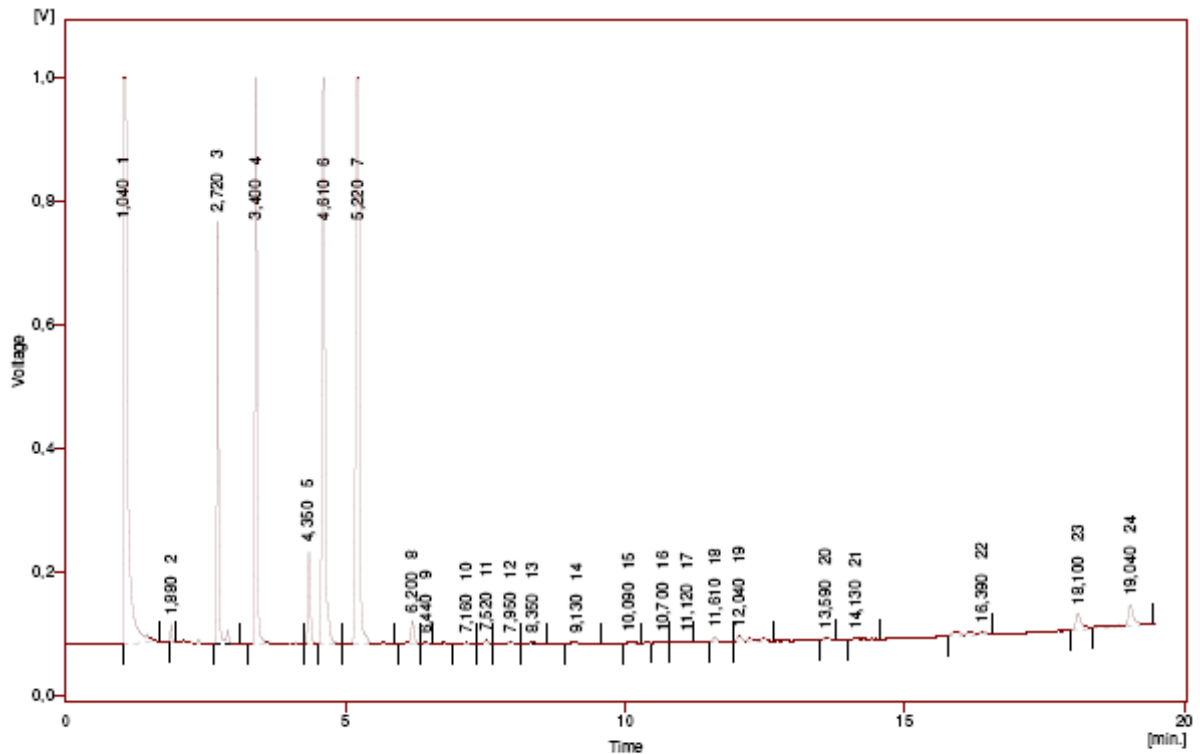
- Reacção de esterificação de 22h:



Result Table - Calculation Method Uncal

Reten. Time	Area [mV.s]	Height [mV]	Area % [%]	Height % [%]	W05 [min]
1,040	5324,740	918,158	27,8	19,6	0,08
1,880	145,938	30,831	0,8	0,7	0,03
2,720	1533,157	684,023	8,0	14,8	0,04
3,400	2516,034	917,473	13,1	19,6	0,05
4,350	471,837	149,463	2,5	3,2	0,06
4,610	3436,840	917,678	17,9	19,6	0,06
5,220	4456,326	917,353	23,3	19,6	0,08
6,200	162,259	37,460	0,8	0,8	0,07
6,440	11,848	2,581	0,1	0,1	0,08
7,180	18,035	2,647	0,1	0,1	0,09
7,520	36,516	6,580	0,2	0,1	0,10
7,950	42,006	5,008	0,2	0,1	0,10
8,350	25,840	2,564	0,1	0,1	0,14
9,130	25,361	1,520	0,1	0,0	0,17
10,090	13,128	1,286	0,1	0,0	0,18
10,700	11,766	1,311	0,1	0,0	0,10
11,120	10,071	0,974	0,1	0,0	0,09
11,610	54,728	8,683	0,3	0,2	0,09
12,040	143,691	11,042	0,7	0,2	0,09
13,590	35,319	4,616	0,2	0,1	0,13
14,130	27,549	1,758	0,1	0,0	0,49
16,390	156,301	6,243	0,8	0,1	0,13
18,100	197,070	26,559	1,0	0,6	0,11
19,040	302,686	33,933	1,6	0,7	0,09
Total	19159,046	4689,744	100,0	100,0	

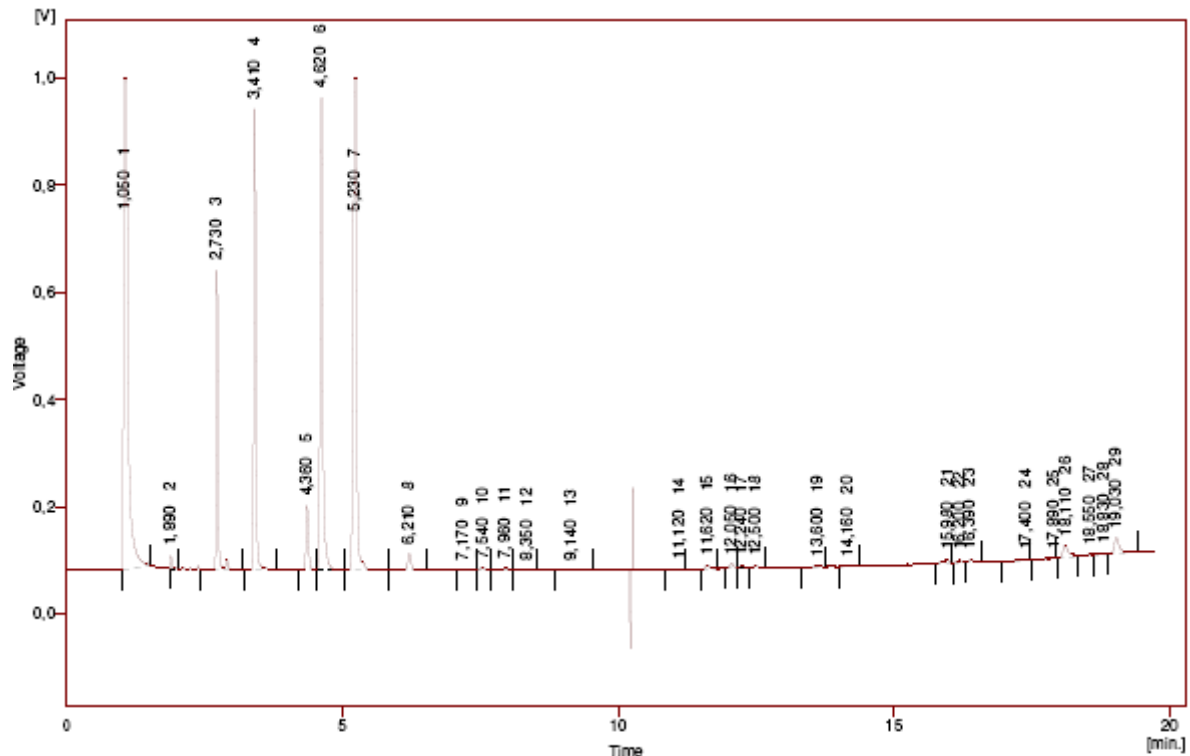
Figura B.2. 19 - Cromatograma da primeira injeção e respectivos valores obtidos da esterificação dos ácidos gordos provenientes do glicerol bruto da SOCIPOLE da reacção de 22h.



Result Table - Calculation Method Uncal

Reten. Time	Area [mV.s]	Height [mV]	Area % [%]	Height % [%]	W05 [min]
1,040	5234,006	917,844	27,6	19,6	0,08
1,880	45,137	25,312	0,3	0,5	0,03
2,720	1533,157	684,023	8,1	14,6	0,04
3,400	2516,034	917,473	13,3	19,6	0,05
4,350	471,837	149,463	2,5	3,2	0,06
4,610	3435,840	917,575	18,1	19,5	0,06
5,220	4456,326	917,353	23,5	19,6	0,08
6,200	162,259	37,460	0,9	0,8	0,07
6,440	11,845	2,581	0,1	0,1	0,08
7,180	15,035	2,647	0,1	0,1	0,09
7,520	36,516	6,580	0,2	0,1	0,10
7,950	42,006	5,008	0,2	0,1	0,10
8,350	25,840	2,564	0,1	0,1	0,14
9,130	25,351	1,520	0,1	0,0	0,17
10,090	13,128	1,286	0,1	0,0	0,18
10,700	11,766	1,311	0,1	0,0	0,10
11,120	10,071	0,974	0,1	0,0	0,09
11,610	54,728	3,583	0,3	0,2	0,09
12,040	143,691	11,042	0,8	0,2	0,09
13,590	35,319	4,616	0,2	0,1	0,13
14,130	27,549	1,758	0,1	0,0	0,49
16,390	156,301	6,243	0,8	0,1	0,13
18,100	197,070	26,559	1,0	0,6	0,11
19,040	302,686	33,933	1,6	0,7	0,09
Total	18970,510	4686,910	100,0	100,0	

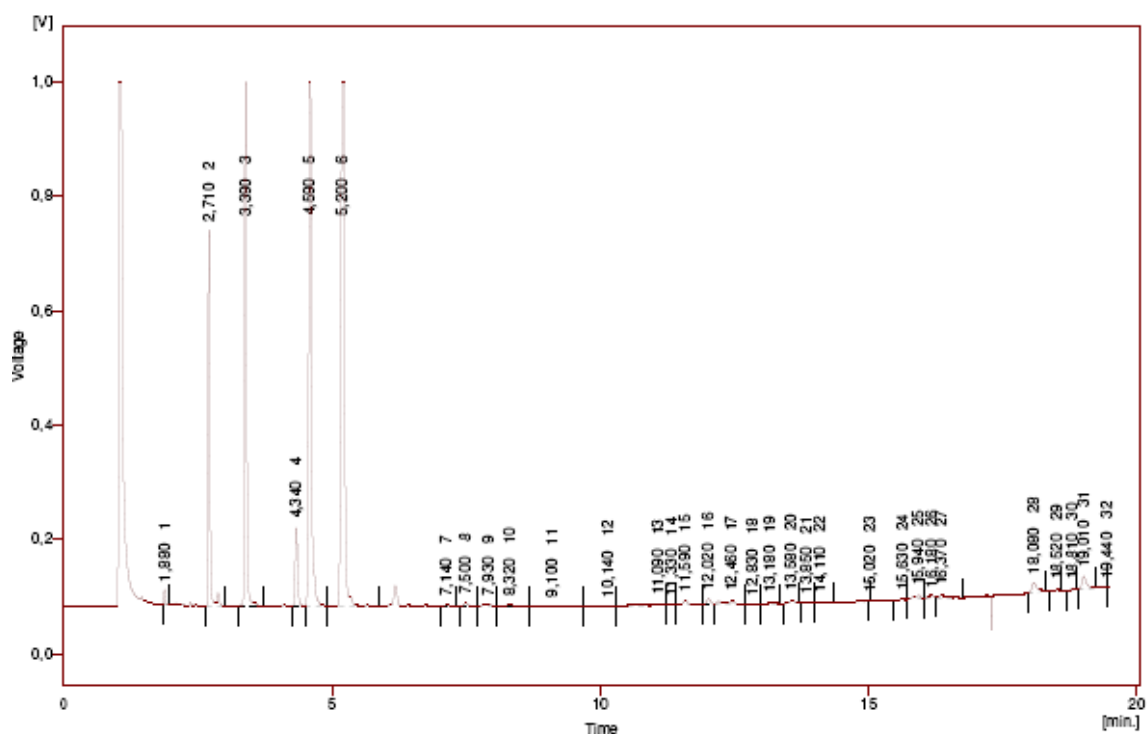
Figura B.2. 20 - Cromatograma da segunda injeção e respectivos valores obtidos da esterificação dos ácidos gordos provenientes do glicerol bruto da SOCIPOLE da reação de 22h.



Result Table - Calculation Method Uncal

Reten. Time	Area [mV.s]	Height [mV]	Area % [%]	Height % [%]	W05 [min]
1,050	5248,093	916,440	30,5	20,7	0,09
1,890	43,232	23,628	0,3	0,5	0,03
2,730	1268,906	558,032	7,4	12,4	0,04
3,410	2132,735	853,884	12,4	19,4	0,04
4,360	375,911	119,322	2,2	2,7	0,06
4,620	2957,025	880,041	17,2	19,4	0,06
5,230	4078,745	917,396	23,7	20,7	0,07
6,210	153,508	30,882	0,8	0,7	0,07
7,170	12,607	2,139	0,1	0,0	0,09
7,540	30,552	5,322	0,2	0,1	0,10
7,960	32,960	4,226	0,2	0,1	0,10
8,350	23,726	4,152	0,1	0,0	0,10
9,140	21,179	1,270	0,1	0,0	0,15
11,120	10,125	0,712	0,1	0,0	0,14
11,620	39,799	7,529	0,2	0,2	0,09
12,050	41,255	8,498	0,2	0,2	0,09
12,240	28,058	4,153	0,2	0,1	0,10
12,500	31,043	4,915	0,2	0,1	0,09
13,600	28,072	4,066	0,2	0,1	0,13
14,160	13,335	1,221	0,1	0,0	0,28
15,980	59,690	7,760	0,3	0,2	0,16
16,200	33,821	4,481	0,2	0,1	0,14
16,390	44,390	5,052	0,3	0,1	0,14
17,400	13,740	0,727	0,1	0,0	0,10
17,890	12,078	0,373	0,1	0,0	0,08
18,110	177,268	23,011	1,0	0,5	0,11
18,550	33,955	2,845	0,2	0,1	0,15
18,930	23,388	2,579	0,2	0,1	0,11
19,030	215,953	30,176	1,3	0,7	0,10
Total	17196,169	4427,764	100,0	100,0	

Figura B.2. 21 - Cromatograma da terceira injeção e respectivos valores obtidos da esterificação dos ácidos gordos provenientes do glicerol bruto da SOCIPOLE da reacção de 22h.



Result Table - Calculation Method Uncal

Reten. Time	Area [mV.s]	Height [mV]	Area % [%]	Height % [%]	W05 [min]
1,880	44,912	25,472	0,4	0,7	0,04
2,710	1430,716	656,459	11,2	17,8	0,04
3,390	2370,473	916,566	18,6	24,9	0,04
4,340	436,988	136,929	3,4	3,7	0,06
4,590	3279,546	916,687	25,7	24,9	0,06
5,200	4312,494	916,520	33,3	24,9	0,08
7,140	16,317	2,918	0,1	0,1	0,09
7,500	36,096	6,512	0,3	0,2	0,09
7,930	41,088	4,979	0,3	0,1	0,11
8,320	29,438	2,434	0,2	0,1	0,16
9,100	28,728	1,374	0,2	0,0	0,16
10,140	18,373	1,081	0,1	0,0	0,16
11,090	33,879	0,841	0,3	0,0	0,25
11,330	3,868	0,758	0,0	0,0	0,08
11,590	58,840	8,380	0,5	0,2	0,10
12,020	54,725	9,390	0,4	0,3	0,09
12,460	81,530	5,870	0,6	0,2	0,10
12,830	4,559	0,716	0,0	0,0	0,10
13,180	8,286	0,911	0,1	0,0	0,19
13,580	27,217	3,789	0,2	0,1	0,13
13,850	9,625	1,301	0,1	0,0	0,10
14,110	15,573	1,693	0,1	0,0	0,15
15,020	0,018	0,014	0,0	0,0	0,03
15,630	7,606	1,230	0,1	0,0	0,10
15,940	56,451	5,923	0,4	0,2	0,17
16,180	40,263	4,862	0,3	0,1	0,15
16,370	52,848	5,379	0,4	0,1	0,14
18,080	115,991	17,913	0,9	0,5	0,10
18,520	5,865	1,373	0,0	0,0	0,08
18,810	7,100	1,577	0,1	0,0	0,08
19,010	134,806	22,437	1,1	0,6	0,10
19,440	0,151	0,038	0,0	0,0	0,02
Total	12764,370	3682,836	100,0	100,0	

Figura B.2. 22 - Cromatograma da quarta injeção e respectivos valores obtidos da esterificação dos ácidos gordos provenientes do glicerol bruto da SOCIPOLE da reação de 22h.

Ensaio B2

A tabela B.2.16 apresenta os valores das massas de ácidos gordos e de ácido sulfúrico bem como o volume de metanol utilizado nas várias reacções efectuadas.

Tabela B.2. 16 - Valores das massas dos ácidos gordos e de ácido sulfúrico bem como o volume de metanol utilizados nas várias reacções de esterificação.

	Razão molar Ácidos Gordos/Metanol		
	1:3	1:6	1:9
m_{AG} (g)	30,7120	32,3954	32,3211
V_{metanol} (mL)	13,0	28,0	42,0
m_{H₂SO₄} (g)	0,3096	0,3330	0,3336

A concentração da solução de hidróxido de potássio para a determinação do índice de acidez foi então 0,087mol/L (Tabela B.1.6). Os valores para a sua determinação encontram-se na tabela B.2.17. (exemplo de cálculo pág.61)

Tabela B.2. 17 - Valores obtidos para a determinação do índice de acidez dos ácidos gordos para os diferentes ensaios de esterificação.

	Razão molar Ácidos Gordos/Metanol		
	1:3	1:6	1:9
m_{AG} (g)	0,4841	0,4963	0,49
V_{KOH} (mL)	0,60	0,50	0,40
I.A (mg_{KOH}/g_{amostra})	6,05	4,92	4,02

Na tabela B.2.18 estão apresentados os valores calculados para o rendimento e a conversão dos ácidos gordos para cada ensaio. (exemplo de cálculo pág.92)

Tabela B.2. 18 - Valores calculados para o rendimento e a conversão dos ácidos gordos provenientes dos sabões do glicerol bruto da SOCIPOLE.

	Razão molar Ácidos Gordos/Metanol		
	1:3	1:6	1:9
m_{AG} (g)	30,7120	32,3954	32,3211
m_{biodiesel} (g)	22,1594	24,5629	23,9782
η (% mássica)	72,15	75,82	74,19
X_{AG} (%)	96,32	96,85	97,49

Foi realizada a análise dos ésteres metílicos para cada reacção por cromatografia gasosa. Os valores das massas das amostras para cada ensaio então apresentados na tabela B.2.19.

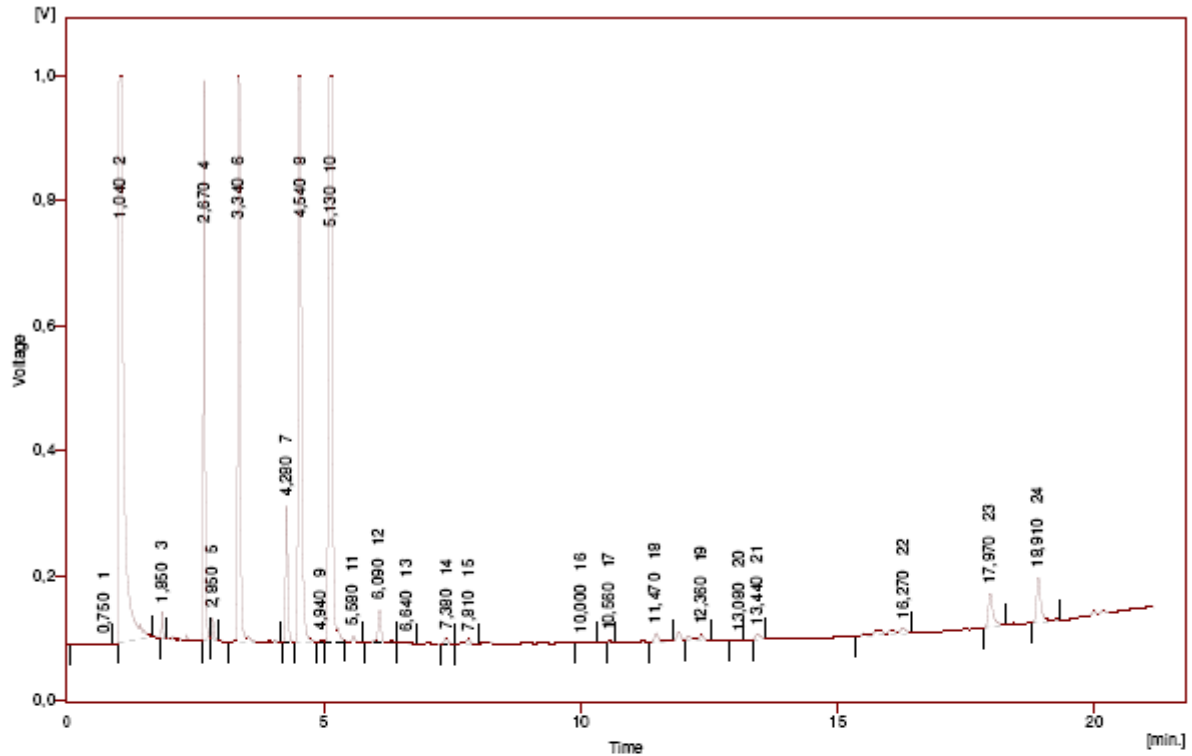
Dados:

$$C_{\text{padrão}} = 10,014\text{g/L}$$

Tabela B.2. 19 - Valores das massas das amostras utilizadas para a análise na cromatografia para os diferentes tempos de reacção.

	1:3	1:6	1:9
m_{amostra} (g)	0,0959	0,0982	0,0930

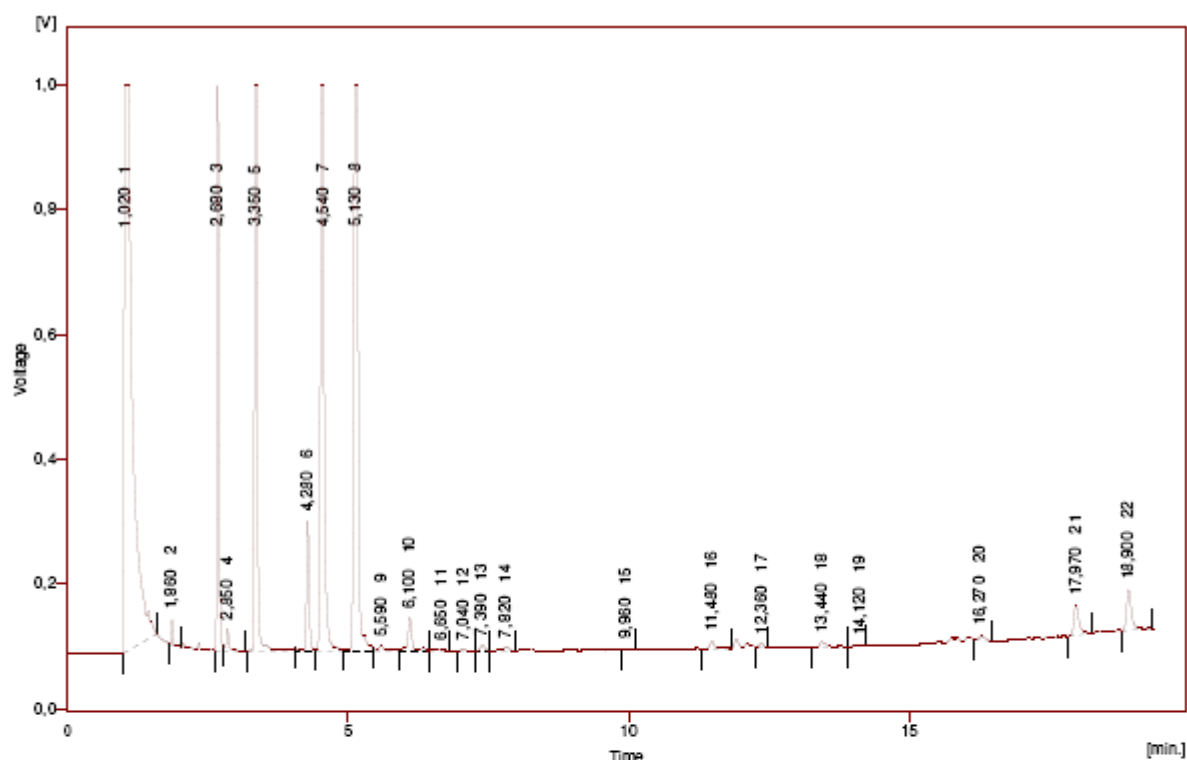
- Razão molar ácidos gordos/metanol 1:3



Result Table - Calculation Method Uncal

Reten. Time	Area [mV.s]	Height [mV]	Area % [%]	Height % [%]	W05 [min]
0,750	18,319	0,579	0,1	0,0	0,26
1,040	6089,444	907,592	25,9	17,9	0,09
1,850	72,358	42,805	0,3	0,8	0,03
2,670	1967,668	895,606	8,4	17,6	0,05
2,850	81,589	33,839	0,3	0,7	0,04
3,340	3391,223	906,178	14,4	17,8	0,08
4,280	679,980	218,883	2,9	4,3	0,06
4,540	4214,898	907,167	17,9	17,9	0,08
4,940	26,013	4,502	0,1	0,1	0,12
5,130	5219,380	907,391	22,2	17,9	0,09
5,580	62,686	11,110	0,3	0,2	0,07
6,090	252,590	53,012	1,1	1,0	0,08
6,640	20,920	3,250	0,1	0,1	0,08
7,380	48,430	9,203	0,2	0,2	0,09
7,810	56,651	7,293	0,2	0,1	0,10
10,000	15,283	1,307	0,1	0,0	0,16
10,560	6,470	1,492	0,0	0,0	0,08
11,470	78,373	13,057	0,3	0,3	0,09
12,360	104,858	8,760	0,4	0,2	0,09
13,080	5,518	0,790	0,0	0,0	0,11
13,440	58,973	8,834	0,3	0,2	0,12
16,270	246,558	9,603	1,0	0,2	0,12
17,970	344,234	53,767	1,5	1,1	0,09
18,910	438,881	71,512	1,9	1,4	0,09
Total	23501,297	5077,512	100,0	100,0	

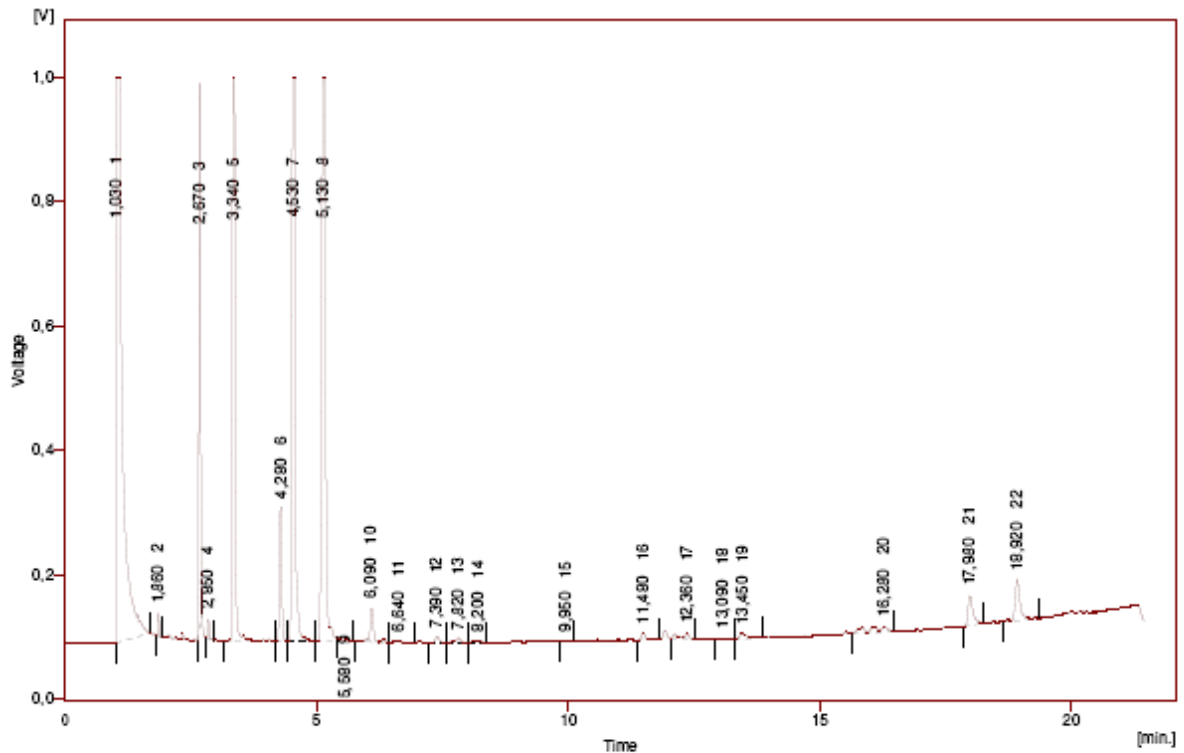
Figura B.2. 23 - Cromatograma da primeira injeção e respectivos valores obtidos da esterificação dos ácidos gordos provenientes do glicerol bruto da SOCIPOLE do ensaio com razão molar 1:3.



Result Table - Calculation Method Uncai

Reten. Time	Area [mV.s]	Height [mV]	Area % [%]	Height % [%]	W05 [min]
1,020	9556,896	909,794	35,5	18,0	0,14
1,860	76,546	39,867	0,3	0,3	0,04
2,680	2016,590	905,213	7,5	17,9	0,04
2,850	131,424	35,049	0,5	0,7	0,05
3,350	3454,134	907,788	12,8	18,0	0,07
4,280	690,084	208,080	2,6	4,1	0,06
4,540	4248,523	907,314	15,8	18,0	0,07
5,130	5291,971	907,079	19,6	18,0	0,10
5,590	61,244	7,574	0,2	0,1	0,09
6,100	257,510	52,621	1,0	1,0	0,07
6,650	22,308	3,084	0,1	0,1	0,09
7,040	18,193	3,435	0,1	0,1	0,08
7,390	49,151	9,168	0,2	0,2	0,09
7,820	57,998	7,066	0,2	0,1	0,10
9,980	14,308	1,683	0,1	0,0	0,17
11,480	73,872	11,789	0,3	0,2	0,09
12,360	30,766	6,429	0,1	0,1	0,08
13,440	87,235	8,751	0,3	0,2	0,14
14,120	19,466	1,609	0,1	0,0	0,20
16,270	49,738	6,610	0,2	0,1	0,13
17,970	308,527	48,277	1,1	1,0	0,10
18,900	417,459	65,072	1,5	1,3	0,10
Total	26933,944	5053,352	100,0	100,0	

Figura B.2. 24 - Cromatograma da segunda injeção e respectivos valores obtidos da esterificação dos ácidos gordos provenientes do glicerol bruto da SOCIPOLE do ensaio com razão molar 1:3.

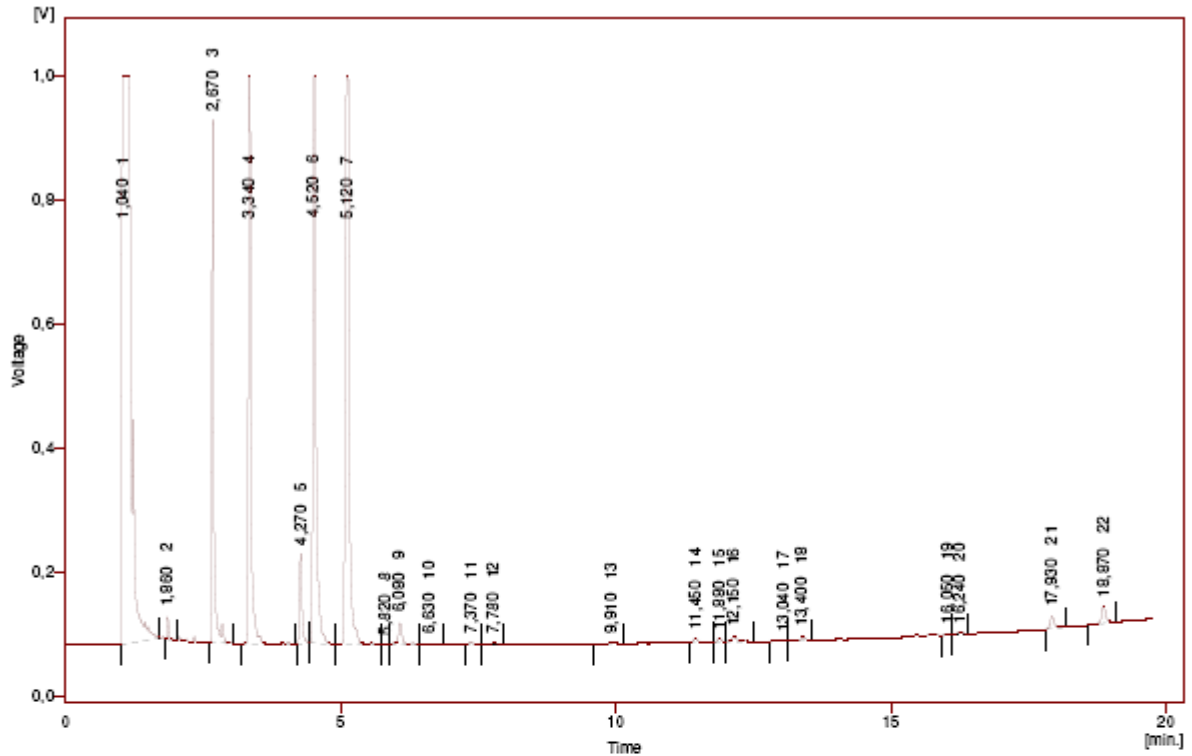


Result Table - Calculation Method Uncal

Reten. Time	Area [mV.s]	Height [mV]	Area % [%]	Height % [%]	W05 [min]
1,030	8073,542	909,530	31,8	18,1	0,12
1,860	68,154	36,306	0,3	0,7	0,04
2,670	1815,467	877,254	7,2	17,5	0,05
2,850	73,139	30,729	0,3	0,6	0,04
3,340	9422,628	907,107	13,5	18,0	0,06
4,280	668,889	216,715	2,6	4,3	0,06
4,530	4205,128	906,695	16,6	18,0	0,07
5,130	5258,107	907,017	20,7	18,0	0,09
5,580	54,331	5,625	0,2	0,1	0,08
6,090	259,382	54,341	1,0	1,1	0,07
6,640	23,000	2,997	0,1	0,1	0,08
7,390	50,614	9,294	0,2	0,2	0,09
7,820	54,297	7,183	0,2	0,1	0,09
8,200	35,622	3,707	0,1	0,1	0,15
9,950	14,035	1,741	0,1	0,0	0,15
11,480	77,993	12,223	0,3	0,2	0,09
12,360	106,142	8,392	0,4	0,2	0,09
13,090	6,363	0,574	0,0	0,0	0,24
13,450	78,000	7,599	0,3	0,2	0,15
16,280	233,350	8,922	0,9	0,2	0,14
17,980	323,965	47,474	1,3	0,9	0,11
18,920	459,805	65,506	1,8	1,3	0,10
Total	25361,955	5026,933	100,0	100,0	

Figura B.2. 25 - Cromatograma da terceira injeção e respectivos valores obtidos da esterificação dos ácidos gordos provenientes do glicerol bruto da SOCIPOLE do ensaio com razão molar 1:3.

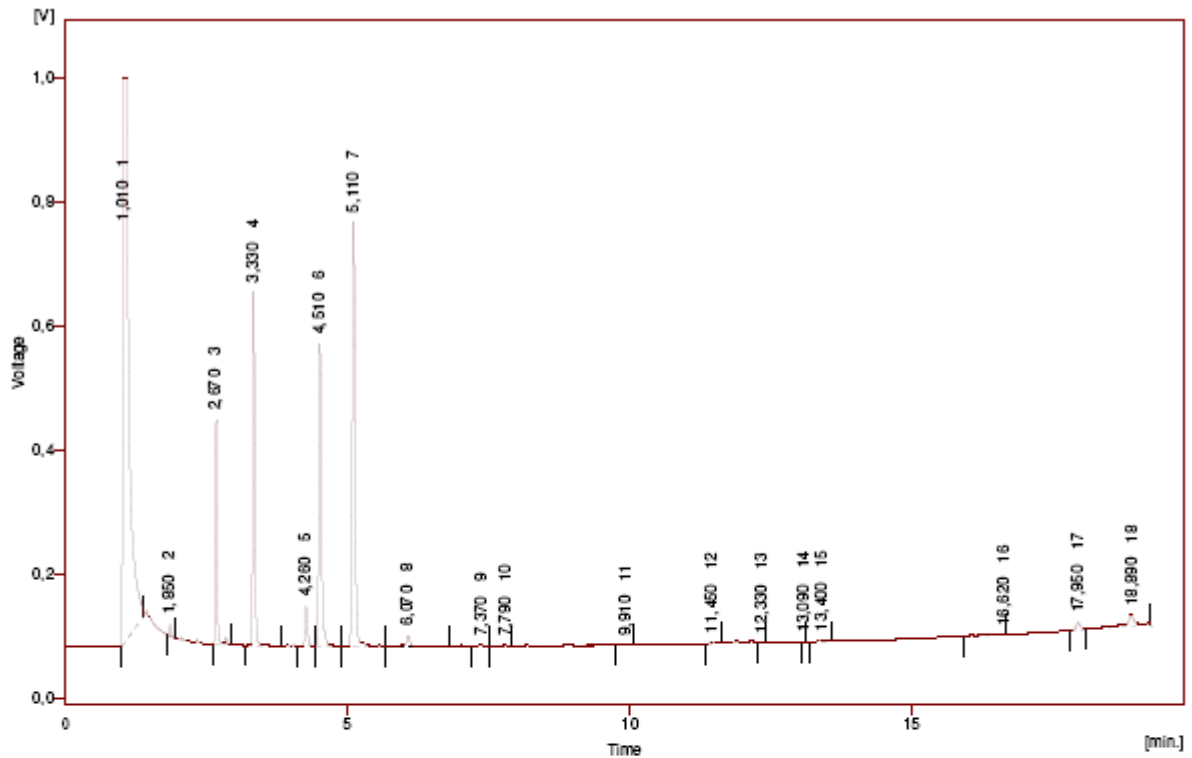
- Razão molar ácidos gordos/metanol 1:6



Result Table - Calculation Method Uncal

Reten. Time	Area [mV.s]	Height [mV]	Area % [%]	Height % [%]	W05 [min]
1,040	10475,533	916,391	42,0	19,0	0,17
1,860	76,627	36,020	0,3	0,7	0,04
2,670	1948,214	842,962	7,8	17,5	0,04
3,340	3071,358	915,506	12,3	19,0	0,05
4,270	459,512	145,270	1,8	3,0	0,06
4,520	3550,025	914,397	14,2	19,0	0,06
5,120	4614,924	915,765	18,5	19,0	0,08
5,820	6,257	1,676	0,0	0,0	0,07
6,080	170,573	34,216	0,7	0,7	0,08
6,630	15,425	2,100	0,1	0,0	0,09
7,370	28,488	5,197	0,1	0,1	0,09
7,780	31,457	3,950	0,1	0,1	0,10
9,910	17,524	2,291	0,1	0,0	0,13
11,450	43,848	6,514	0,2	0,1	0,09
11,880	31,366	6,222	0,1	0,1	0,09
12,150	81,058	8,085	0,3	0,2	0,10
13,040	5,668	0,543	0,0	0,0	0,12
13,400	36,199	5,692	0,1	0,1	0,09
16,050	13,473	1,870	0,1	0,0	0,13
16,240	25,323	3,284	0,1	0,1	0,14
17,930	108,198	20,057	0,4	0,4	0,08
18,870	158,099	29,052	0,6	0,6	0,08
Total	24969,150	4817,056	100,0	100,0	

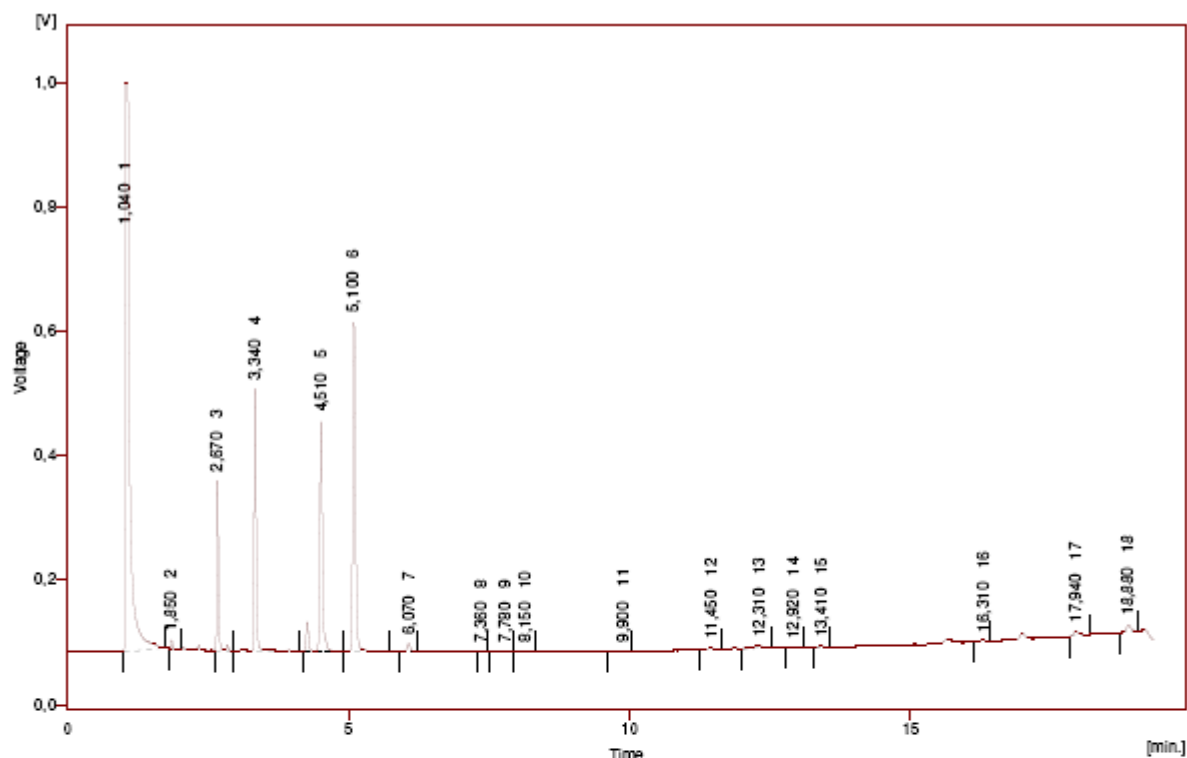
Figura B.2. 26 - Cromatograma da primeira injeção e respectivos valores obtidos da esterificação dos ácidos gordos provenientes do glicerol bruto da SOCIPOLE do ensaio com razão molar 1:6.



Result Table - Calculation Method Uncal

Reten. Time	Area [mV.s]	Height [mV]	Area % [%]	Height % [%]	W05 [min]
1,010	7367,454	915,819	52,2	29,0	0,12
1,850	31,081	18,754	0,2	0,6	0,03
2,670	770,494	361,799	5,5	11,4	0,04
3,330	1384,239	571,425	9,8	18,1	0,05
4,260	189,699	63,114	1,3	2,0	0,05
4,510	1524,722	486,842	10,8	15,4	0,06
5,110	2364,212	684,855	16,8	21,7	0,07
6,070	91,370	16,449	0,6	0,5	0,07
7,370	15,821	2,513	0,1	0,1	0,10
7,790	15,348	1,712	0,1	0,1	0,10
9,910	5,864	0,790	0,0	0,0	0,15
11,450	13,763	3,297	0,1	0,1	0,09
12,330	4,769	1,090	0,0	0,0	0,08
13,090	0,133	0,133	0,0	0,0	0,03
13,400	20,732	3,503	0,1	0,1	0,10
16,620	33,553	0,332	0,2	0,0	0,04
17,950	66,948	11,683	0,5	0,4	0,09
18,890	196,745	17,834	1,4	0,6	0,10
Total	14101,949	3161,942	100,0	100,0	

Figura B.2. 27 - Cromatograma da segunda injeção e respectivos valores obtidos da esterificação dos ácidos gordos provenientes do glicerol bruto da SOCIPOLE do ensaio com razão molar 1:6.

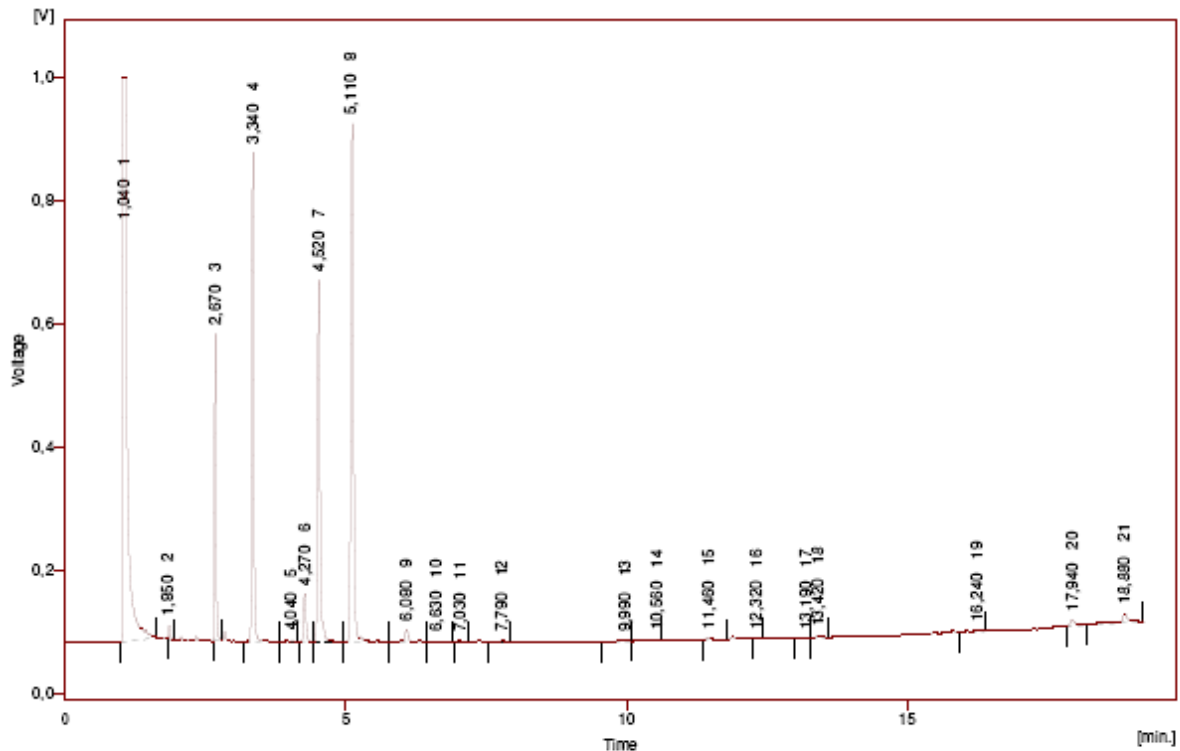


Result Table - Calculation Method Uncal

Reten. Time	Area [mV.s]	Height [mV]	Area % [%]	Height % [%]	W05 [min]
1,040	5372,008	915,203	50,5	35,6	0,09
1,850	27,323	13,379	0,3	0,5	0,03
2,670	594,091	273,624	5,6	10,8	0,04
3,340	1136,370	421,520	10,7	16,4	0,05
4,510	1336,066	369,527	12,6	14,4	0,06
5,100	1850,307	529,902	17,4	20,8	0,06
6,070	54,243	12,824	0,5	0,5	0,07
7,360	8,347	1,949	0,1	0,1	0,09
7,780	14,404	1,367	0,1	0,1	0,10
8,150	8,397	1,049	0,1	0,0	0,13
9,900	7,343	0,512	0,1	0,0	0,20
11,450	22,877	3,413	0,2	0,1	0,10
12,310	66,192	3,779	0,6	0,1	0,29
12,920	6,699	0,692	0,1	0,0	0,23
13,410	14,614	2,308	0,1	0,1	0,12
16,310	13,289	1,555	0,1	0,1	0,14
17,940	50,604	7,955	0,5	0,3	0,10
18,880	59,457	11,057	0,6	0,4	0,09
Total	10644,620	2571,316	100,0	100,0	

Figura B.2. 28 - Cromatograma da terceira injeção e respectivos valores obtidos da esterificação dos ácidos gordos provenientes do glicerol bruto da SOCIPOLE do ensaio com razão molar 1:6.

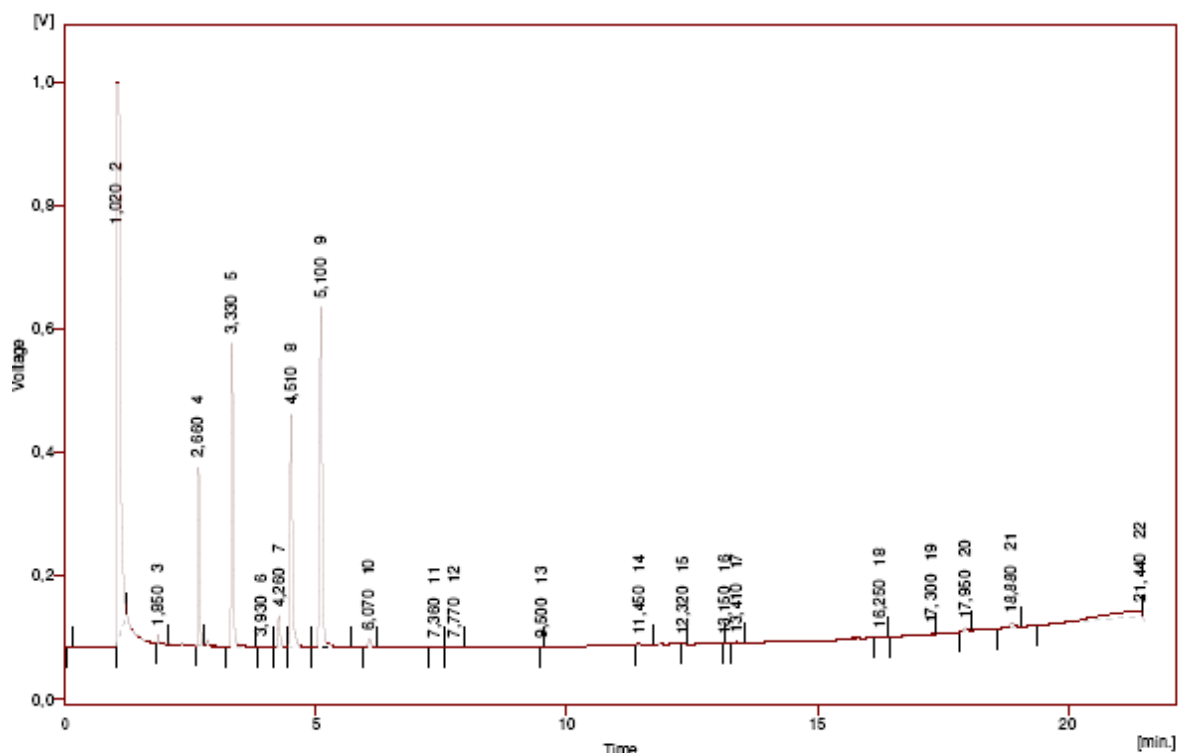
- Razão molar ácidos gordos/metanol 1:9



Result Table - Calculation Method Uncal

Reten. Time	Area [mV.s]	Height [mV]	Area % [%]	Height % [%]	W05 [min]
1,040	5380,388	916,456	39,7	24,1	0,09
1,950	36,752	21,534	0,3	0,6	0,03
2,670	907,018	497,954	6,7	13,1	0,04
3,340	1796,589	793,756	13,2	20,9	0,04
4,040	10,224	1,748	0,1	0,0	0,05
4,270	231,251	77,833	1,7	2,0	0,05
4,520	1871,222	586,777	13,8	15,4	0,05
5,110	2873,532	839,638	21,2	22,1	0,06
6,080	103,002	20,741	0,8	0,5	0,07
6,630	10,775	1,275	0,1	0,0	0,10
7,030	10,984	1,825	0,1	0,0	0,10
7,790	19,010	2,362	0,1	0,1	0,10
9,990	11,618	0,741	0,1	0,0	0,19
10,560	6,919	0,402	0,1	0,0	0,07
11,460	27,933	3,996	0,2	0,1	0,10
12,320	4,877	0,878	0,0	0,0	0,11
13,190	2,023	0,231	0,0	0,0	0,12
13,420	18,956	2,712	0,1	0,1	0,13
16,240	30,982	2,284	0,2	0,1	0,15
17,940	72,632	10,302	0,5	0,3	0,09
18,880	136,092	14,637	1,0	0,4	0,10
Total	13562,778	3798,226	100,0	100,0	

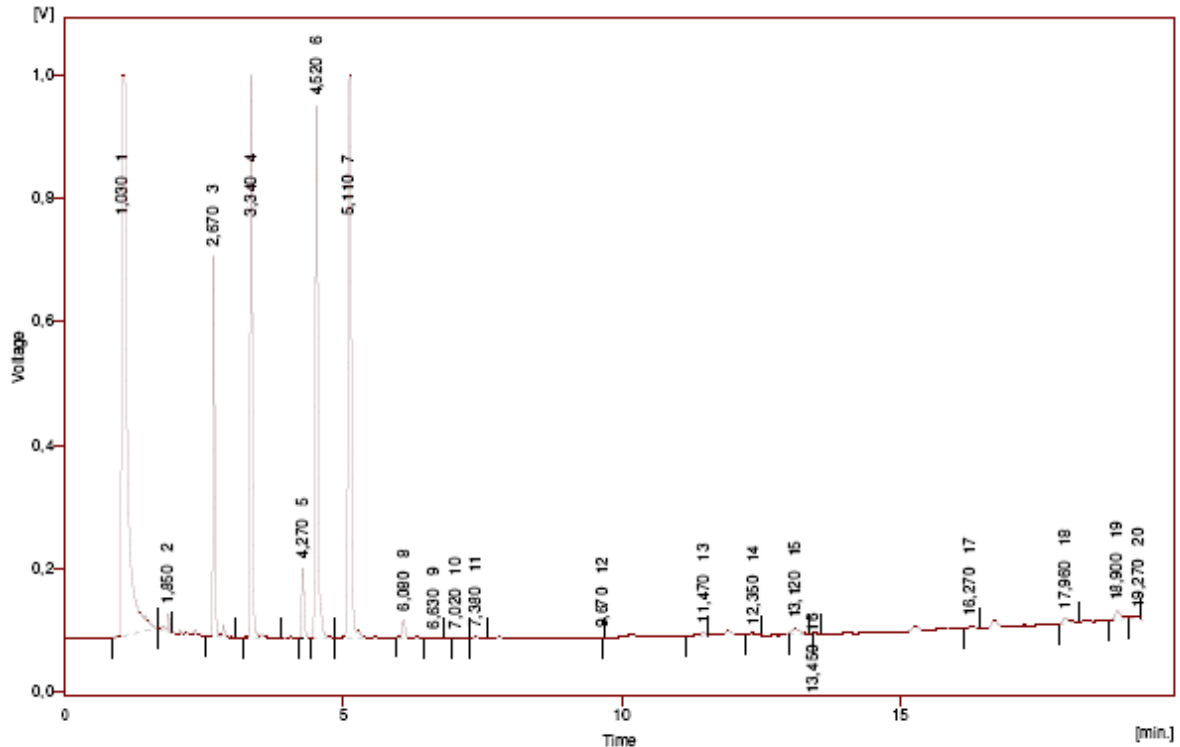
Figura B.2. 29 - Cromatograma da primeira injeção e respectivos valores obtidos da esterificação dos ácidos gordos provenientes do glicerol bruto da SOCIPOLE do ensaio com razão molar 1:9.



Result Table - Calculation Method Uncal

Reten. Time	Area [mV.s]	Height [mV]	Area % [%]	Height % [%]	W05 [min]
0,110	1,670	0,446	0,0	0,0	0,06
1,020	5229,183	910,615	46,3	33,3	0,10
1,850	27,299	15,063	0,2	0,6	0,03
2,660	594,531	289,275	5,3	10,6	0,04
3,330	1200,628	491,723	10,6	18,0	0,04
3,930	6,669	1,085	0,1	0,0	0,06
4,260	157,894	50,397	1,4	1,8	0,06
4,510	1274,755	375,885	11,3	13,8	0,05
5,100	1970,054	550,772	17,4	20,2	0,06
6,070	51,265	12,952	0,5	0,5	0,07
7,360	11,713	1,857	0,1	0,1	0,10
7,770	11,459	1,512	0,1	0,1	0,09
9,500	0,134	0,132	0,0	0,0	0,05
11,450	20,249	2,760	0,2	0,1	0,10
12,320	2,516	0,617	0,0	0,0	0,08
13,150	0,168	0,147	0,0	0,0	0,04
13,410	11,612	1,695	0,1	0,1	0,15
16,250	11,729	1,498	0,1	0,1	0,15
17,300	30,128	0,526	0,3	0,0	0,11
17,950	30,633	5,394	0,3	0,2	0,11
18,880	50,770	7,933	0,4	0,3	0,10
21,440	595,268	9,889	5,3	0,4	0,50
Total	11290,376	2732,081	100,0	100,0	

Figura B.2. 30 - Cromatograma da segunda injeção e respectivos valores obtidos da esterificação dos ácidos gordos provenientes do glicerol bruto da SOCIPOLE do ensaio com razão molar 1:9.



Result Table - Calculation Method Uncal

Reten. Time	Area [mV.s]	Height [mV]	Area % [%]	Height % [%]	W05 [min]
1,030	6632,558	910,345	36,5	20,5	0,11
1,850	85,342	23,545	0,5	0,6	0,03
2,670	1317,910	617,709	7,2	13,9	0,04
3,340	2476,086	913,016	13,6	20,5	0,05
4,270	358,387	114,163	2,0	2,6	0,06
4,520	2805,752	864,138	15,4	19,4	0,06
5,110	3932,057	913,609	21,6	20,5	0,07
6,080	144,566	29,673	0,8	0,7	0,07
6,630	11,072	1,511	0,1	0,0	0,08
7,020	12,558	2,273	0,1	0,1	0,08
7,380	25,469	4,568	0,1	0,1	0,09
9,670	0,106	0,120	0,0	0,0	0,03
11,470	34,492	5,458	0,2	0,1	0,09
12,350	16,001	2,495	0,1	0,1	0,09
13,120	76,732	7,222	0,4	0,2	0,18
13,450	2,496	0,229	0,0	0,0	0,05
16,270	32,910	4,199	0,2	0,1	0,15
17,960	71,719	8,979	0,4	0,2	0,15
18,900	109,273	14,139	0,6	0,3	0,11
19,270	36,753	3,854	0,2	0,1	0,21
Total	18182,239	4446,044	100,0	100,0	

Figura B.2. 31 - Cromatograma da terceira injeção e respectivos valores obtidos da esterificação dos ácidos gordos provenientes do glicerol bruto da SOCIPOLE do ensaio com razão molar 1:9.

Anexo C

Neste anexo encontram-se apresentados decretos, normas e procedimentos relativos a este trabalho.

PROCEDIMENTO**Determinação do valor da acidez****Data elaboração: 25-09-09****Data da revisão:****Responsável: APCS****Aprovação:****LABORATÓRIO DE
TECNOLOGIA QUÍMICA**
Instituto Superior de Engenharia do Porto**1. ÂMBITO DE APLICAÇÃO**

A norma europeia (EN14104:2003), especifica o método titrimétrico para a determinação do valor da acidez de compostos denominados FAME (fatty acid methyl esters), i.e., ésteres metílicos de ácidos gordos. Este método permite determinar o valor da acidez na gama de [0,10 -1,00] mg KOH/g.

2. REFERÊNCIAS NORMATIVAS

EN ISO 661:1995, Animal and vegetable fats and oils – Preparation of test sample (ISO661-1989)

EN ISO 3696, Water for analytical laboratory use – Specification and test methods (ISO 3696:1967)

3. TERMOS E DEFINIÇÕES

O valor de acidez, traduz-se como a massa (mg) de hidróxido de potássio que neutraliza os ácidos gordos livres presentes em 1 g de FAME, quando determinado pelo método especificado por esta norma europeia. Exprime-se em mg KOH/g de amostra.

Nota: Se a amostra contem ácidos minerais, estes são contabilizados no valor da acidez. Este método não permite distinguir a acidez devida aos ácidos fortes (ácidos minerais, se presentes) dos ácidos fracos (derivados dos ácidos gordos livres).

4. PRINCÍPIO

Uma porção da amostra é dissolvida num solvente misto e titulada com uma solução diluída de hidróxido de potássio, utilizando fenolftaleína como indicador, da detecção do ponto final.

5. REAGENTES

5.1 Éter dietílico e etanol 95% (V/V), mistura 1+1 em volume

Nota: Se não for possível utilizar éter dietílico, pode-se substituir por:

- tolueno e etanol 95% (V/V), mistura 1+1 em volume
- tolueno e 2-propanol 99% (V/V), mistura 1+1 em volume

O solvente misto pode ser substituído por 2-propanol 99% (V/V)

5.2 Solução alcoólica de hidróxido de potássio, C(KOH) = 0,1 mol/L (padrão)

PROCEDIMENTO**Determinação do valor da acidez****Laboratório de Tecnologia Química****Doutora Lídia Vasconcelos**

Esta solução em base alcoólica, pode ser substituída por solução aquosa de hidróxido de potássio ou sódio, desde que não haja separação de fases.

5.2.1 Preparação da solução

Dissolver aproximadamente 7 g de KOH em etanol e diluir a 1000 mL com o mesmo solvente.

Nota: O etanol poderá ser substituído por 2-propanol.

Pesar 0,15 g (com uma precisão de 0,0002 g) de ácido benzóico com uma pureza mínima de 99,9% (m/m) ou outro padrão primário, num copo de reacção de 150 mL e dissolver em 50 mL de 4-metilpentano-2-ona (5.4). Utilizar um medidor de pH para seguir a titulação.

5.2.2 Determinação da concentração (título) da solução de KOH

A concentração da solução de KOH quando o ácido benzóico é utilizado como padrão primário, será determinada através da seguinte expressão:

$$\frac{1000 \times m_0}{122,2 \times V_0}$$

Em que,

m_0 é a massa pesada de ácido benzóico

V_0 é o volume (mL) de solução de KOH necessária para atingir o ponto de equivalência

Preparar esta solução com uma antecedência de 5 dias, decantando-a num frasco escuro rolhado. A solução deverá ser incolor ou amarelo palha. Se a garrafa estiver conectada a uma bureta, deverá ser prevenida a admissão de CO₂, utilizando, por exemplo, um filtro com uma mistura de óxido de cálcio e hidróxido de sódio ou potássio.

5.3 Fenolftaleína, 10 g/L em etanol 95%

5.4 4-metilpentano-2-ona, neutralizada no momento de utilização com a solução de KOH, utilizando o medidor de pH

6. MATERIAL E EQUIPAMENTO

6.1 Balões cónicos Erlenmeyer de 250 mL

6.2 Microbureta, 10 mL de capacidade, graduada em subdivisões de 0,02 mL

6.3 Balança analítica, capaz de pesar com uma precisão de $\pm 0,05$ g ou menos.

6.4 Medidor de pH

PROCEDIMENTO**Determinação do valor da acidez****Laboratório de Tecnologia Química****Doutora Lídia Vasconcelos****7. AMOSTRAGEM**

A amostragem não é abrangida pela presente norma. Um método recomendado encontra-se na norma EN ISO 5555. É importante que se recepcione uma amostra verdadeiramente representativa e que não tenha sido alterada pelo transporte e armazenamento.

8. PREPARAÇÃO DA AMOSTRA

Prepare a amostra de acordo com a norma EN ISS 661. A amostra a ser testada não deverá ser aquecida ou filtrada.

9. PROCEDIMENTO**9.1 AMOSTRAGEM**

Pesar com rigor cerca de 20 g de amostra no balão cónico de 250 mL.

9.2 DETERMINAÇÃO

9.2.1 Dissolver a amostra em 100 mL de solução (5.1) previamente neutralizada. Agitando suavemente, titular com a solução de KOH (5.2) até ao ponto final de modo que uma única gota origina uma coloração ténue mas persistente durante 15 s.

9.2.2 Se a solução se tornar turva durante a titulação, adicionar mais solvente (5.1) até que se torne límpida.

10. CÁLCULOS

O valor da acidez é obtido através da expressão:

$$\frac{56,1 \times V \times c}{m}$$

Em que,

V , é o volume (mL), de solução-padrão de KOH

c , é a concentração exacta (mol/L), da solução-padrão de KOH

$56,1$ é a massa molecular de KOH

Os resultados expressam-se em mg KOH/g de amostra, e deverão ser arredondados à segunda casa decimal.

Modo Operatório de Equipamento

Data elaboração: 23/06/09
Data da revisão:
Responsável: APCS
Aprovação:

LABORATÓRIO DE
TECNOLOGIA QUÍMICA
Instituto Superior de Engenharia do Porto

Equipamento	Marca
	NORMALAB
	Código
	APCFPP/01

1. PREPARAÇÃO DO EQUIPAMENTO

O equipamento cujo funcionamento é aqui descrito, pressupõe a ligação física a uma unidade de refrigeração de circulação externa (CIRFRIG/1) e a uma impressora térmica, que deverão ser previamente accionados.



Antes do ensaio, propriamente dito, é necessário programar a unidade de refrigeração (consultar Procedimento Operatório), de modo a manter o banho de arrefecimento á temperatura pretendida (limite: -60°C).

Em relação ao funcionamento do equipamento, será necessário verificar:

- O estado de limpeza e conservação do conjunto de filtração e das várias peças de ensaio (vaso, pipeta e o termómetro);
- O estado de conservação do contentor metálico e das juntas (se necessário, substituir);
- A calibração dos termómetros (a realizar pelo técnico, periodicamente).

1.1. PRÉ-LAVAGEM

Deverá efectuar-se uma pré-lavagem com acetona do sistema de filtração, seguida de secagem com ar filtrado. Para o efeito, aplicar o seguinte procedimento:

- a) Encher o vaso de ensaio com acetona até ao traço de referência, introduzir o vaso no contentor metálico. Inserir o conjunto na camisa do banho de arrefecimento do aparelho.
- b) Segurar cuidadosamente o componente onde se encontra inserida a pipeta de vidro/termómetro, premir suavemente com o polegar o dispositivo de mola situado lateralmente, deslocando o conjunto de modo que desça e se ajuste ao vaso de ensaio.
- c) Ligar o aparelho (comando situado na parte posterior do aparelho, no lado esquerdo). Após alguns segundos, surgirá o menu principal.
- d) Entre as várias operações disponíveis, seleccionar a opção de limpeza, premindo com a caneta digital o ícone .
- e) No nível seguinte no menu correspondente, surge o acesso às opções de descongelação e de lavagem por sucção (opção de 10 ciclos e de 1 ciclo). Seleccionar uma destas últimas opções, para realizar a limpeza do sistema.
- f) Após o término da lavagem, seleccionar , para sair deste modo de funcionamento.
- g) Suspende o conjunto pipeta/termómetro e rejeitar a acetona utilizada na lavagem. Movimentar oEsperar alguns segundos para que os resíduos de reagente evaporem.

Modo Operatório de Equipamento






Laboratório de Tecnologia Química
Doutora Lídia Vasconcelos

2. REALIZAÇÃO DO ENSAIO

2.1 PREPARAÇÃO DA TOMA DE ENSAIO

Filtra-se 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.

2.2 ARRANQUE/PARAGEM

- Verificar se o banho de arrefecimento (CIRFRG/01) está a ~~$(-34 \pm 0,5^\circ\text{C})$~~ ^{60°C}.
- Transvasar a toma de ensaio previamente filtrada para o vaso de ensaio, até atingir o traço indicador do volume de 45 mL.
- Coloca-se o vaso de ensaio no suporte, e o conjunto na camisa. Descer suavemente o conjunto de filtração até ajustar-se ao vaso de ensaio.
- No menu principal seleccionar a opção Iniciar (opção ). Surgirá um quadro que contempla a introdução de parâmetros como a designação da amostra (**Sample n°**), a temperatura a que se deverá realizar a primeira sucção (**1st Suction**) e qual o tipo de metodologia (**Cold type**). Para alterar qualquer dos parâmetros, basta seleccionar com a caneta digital e inserir os novos dados com o auxílio do teclado alfanumérico. A última opção deverá ser o modo STEP.
- Para iniciar o ensaio, seleccionar novamente a opção . 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 dos grupos parafínicos, soará um sinal sonoro com a mensagem **System Failure Up**. Seleccionar  para cancelar o sinal sonoro.
- Realizar então a operação de descongelamento (**Defrost**), accionando esta opção no menu ; seleccionando o ícone .
- O sistema por defeito, selecciona uma temperatura de descongelamento elevada (40°C), para fluidificar a amostra. Esta temperatura poderá ser modificada.
- Retirar o conteúdo do tubo, e proceder então à lavagem do sistema conforme explicitada no início, preferivelmente primeiro com heptano e de seguida com acetona. Verificar se a limpeza de todos os componentes do sistema estão adequadamente limpos e secos.

Modo Operatório de Equipamento

Laboratório de Tecnologia Química
Doutora Lídia Vasconcelos



Equipamento Medidor de pH	Marca
	Metrohm
	Código
	LT-MEDDPH

1. Calibração

- Retirar a tampa preta do eléctrodo e introduzi-lo devidamente limpo e seco na solução-tampão de pH =7 (devidamente homogeneizada). Colocar em modo **MEAS**
- Regular o potenciómetro para a temperatura real da solução-tampão, aguardar alguns segundos e regular o potenciómetro de contra-tensão **U - COMP**, de forma a que o valor que se visualiza seja o correspondente ao da solução, i.e. pH = 7.00.
- Colocar em modo **STAND BY** e lavar o eléctrodo com água destilada, secando-o com papel absorvente.
- Imergir o eléctrodo na solução-tampão de controle (geralmente pH=4 ou pH=10, dependendo da gama de valores da amostra problema), colocar em modo **MEAS** e ajustar a leitura ao valor real com o amplificador de ganho (comando do lado direito).
- Colocar novamente em modo **STAND BY** e lavar o eléctrodo com água destilada. A calibração está efectuada.

Deve-se proceder à calibração sempre que decorrer um período de tempo muito longo entre medições, de forma a controlar a variação natural da tensão dos eléctrodos.

2. Análise da amostra-problema

Para analisar a amostra-problema basta colocar em modo **MEAS** e inserir o eléctrodo na solução devidamente homogeneizada (ex: na placa de agitação magnética).

VERIFICAR SEMPRE SE...

- As soluções - tampão estão límpidas;
- O eléctrodo tem electrólito suficiente no seu interior e que não há contaminação do seu conteúdo.
- É possível fazer a calibração - caso não seja, dirigir-se ao técnico do Laboratório para condicionar o eléctrodo.

NÃO ESQUECER no fim da análise, de encher a tampa do eléctrodo com electrólito (KCl 3M, que está junto ao aparelho)!

MINISTÉRIO DAS ACTIVIDADES ECONÓMICAS E DO TRABALHO

Decreto-Lei n.º 33-A/2005

de 16 de Fevereiro

O Decreto-Lei n.º 339-C/2001, de 29 de Dezembro, introduziu modificações ao Decreto-Lei n.º 189/88, de 27 de Maio, com a redacção dada pelo Decreto-Lei n.º 168/99, de 18 de Maio, com o objectivo de estabelecer uma remuneração diferenciada por tecnologia e regime de exploração, com destaque para as tecnologias renováveis.

Nesta alteração esteve presente a prossecução dos objectivos de política energética, como a redução da dependência energética externa e das emissões poluentes, de importância relevante para as alterações climáticas.

Mais recentemente, a aprovação do Protocolo de Quioto, através do Decreto n.º 7/2002, de 25 de Março, implicou a assunção por Portugal do compromisso de limitar o aumento das emissões a 27% relativamente aos valores de 1990.

A Resolução do Conselho de Ministros n.º 63/2003, de 13 de Março, aprovou uma clara e calendarizada política energética, essencial ao cumprimento dos compromissos assumidos em matéria ambiental, estabelecendo objectivos nacionais para cada tipo de energia renovável.

Já no âmbito do XVI Governo Constitucional foi aprovado o Programa de Actuação para Reduzir a Dependência de Portugal face ao Petróleo, através da Resolução do Conselho de Ministros n.º 171/2004, de 29 de Novembro, no qual, designadamente, se prevê um conjunto de medidas destinadas ao aumento significativo da produção de electricidade através de fontes renováveis.

No entanto, e como também se refere naquele Programa, as medidas de promoção do aumento da produção de electricidade através de fontes renováveis não podem ser cegas à factura energética suportada pelos consumidores.

Neste sentido, e atendendo a que se verificou uma alteração dos pressupostos que estiveram presentes na elaboração do Decreto-Lei n.º 339-C/2001, de 29 de Dezembro, nomeadamente no que diz respeito ao preço do CO₂ e ao preço da electricidade em regime de mercado, importa adequar o enquadramento remuneratório das fontes de energia renováveis.

Assim, o presente diploma actualiza os valores constantes da fórmula de remuneração de electricidade produzida a partir de recursos renováveis, garantindo a respectiva remuneração por um prazo considerado suficiente para permitir a recuperação dos investimentos efectuados e expectativa de retorno económico mínimo dos promotores.

Por outro lado, importa também adequar a procura à capacidade actual e previsível da rede pública em função da oferta e procura em cada zona de rede, por forma que os promotores não vejam as suas expectativas frustradas. Neste sentido, estabelece-se um prazo para a reserva de capacidade na rede por parte dos promotores, evitando, assim, que a reserva de capacidade injustificada prejudique o desenvolvimento de projectos mais pequenos e mais adequados a cada realidade.

Do mesmo modo, o Governo pretende reforçar a capacidade crítica e de decisão relativamente à adequa-

ção da capacidade e potência disponível na rede, reforçando o papel da Direcção-Geral de Geologia e Energia na promoção de investimento em zonas menos apetecíveis, ou mais decisivas para a garantia da optimização da eficiência energética nacional. Assim, explicitam-se as condições em que a potência e a capacidade de rede disponíveis, ou que se prevê virem a estar disponíveis, possam ser disponibilizadas.

Esta medida visa, também, permitir a escolha dos projectos mais atraentes para a prossecução da política económica e energética nacional, com base no seu mérito e não apenas na prioridade da sua apresentação.

Foram ouvidos os órgãos de governo próprio das Regiões Autónomas, a Associação Nacional de Municípios Portugueses e a associação do sector.

Assim:

Nos termos da alínea a) do n.º 1 do artigo 158.º da Constituição, o Governo decreta o seguinte:

Artigo 1.º

Signos e definições

Excepto quando outro significado lhes seja expressamente atribuído, as siglas e definições utilizadas no presente diploma são as constantes do artigo 3.º do Decreto-Lei n.º 312/2001, de 10 de Dezembro.

Artigo 2.º

Alteração ao anexo II do Decreto-Lei n.º 189/88,
de 27 de Maio

É alterado o anexo II do Decreto-Lei n.º 189/88, de 27 de Maio, na redacção que lhe foi dada pelo Decreto-Lei n.º 168/99, de 18 de Maio, alterada pelo Decreto-Lei n.º 339-C/2001, de 29 de Dezembro, que passa a ter a seguinte redacção:

«ANEXO II

1 — As instalações licenciadas ao abrigo dos Decretos-Leis n.ºs 189/88, de 27 de Maio, e 312/2001, de 10 de Dezembro, adiante designadas por centrais renováveis, serão remuneradas pelo fornecimento da electricidade entregue à rede através da fórmula seguinte:

$$VRD(\text{índice } m) = KMHO(\text{índice } m) \times \\ \times [PF(VRD)(\text{índice } m) + PV(VRD)(\text{índice } m) + \\ + PA(VRD)(\text{índice } m) \times Z] \times \\ \times [IPC(\text{índice } m - 1) / IPC(\text{índice } ref)] \times [1 / (1 - LEV)]$$

- 2 —
- a)
- b) *KMHO_m* é um coeficiente que modula os valores de *PF(VRD)_m*, de *PV(VRD)_m* e de *PA(VRD)_m* em função do posto horário em que a electricidade tenha sido fornecida;
- c)
- d)
- e)
- f)
- g)
- h) *IPC_{ref}* é o índice de preços no consumidor, sem habitação, no continente, referente ao mês anterior ao do início do fornecimento de electricidade à rede pela central renovável;
- i)

3 — Relativamente à modulação tarifária traduzida pelo coeficiente $KMHOW$, as centrais renováveis deverão decidir, no acto do licenciamento, se optam ou não por ela, com excepção das centrais hídricas para as quais esta é obrigatória.

4 —

5 — Na fórmula do número anterior:

a) $KMHOW(\text{índice } pc)$ é um factor que representa a modulação correspondente a horas cheias e de ponta, o qual, para efeitos do presente anexo, toma o valor de 1,15 para as centrais hídricas e o valor de 1,25 para as restantes instalações de produção licenciadas ao abrigo do Decreto-Lei n.º 189/88, de 27 de Maio, e instalações de bombagem;

b)

c)

d)

e)

6 — Para as centrais renováveis que, no acto de licenciamento e nos termos do n.º 3, não tiverem optado pela modulação tarifária traduzida pelo coeficiente $KMHOW$, este tomará o valor 1.

7 —

8 —

9 —

10 —

11 —

12 —

13 —

14 — Na fórmula do número anterior, $PV(U)(\text{índice } ref)$ é o valor unitário de referência para $PV(VRD)(\text{índice } m)$, o qual:

a)

b) Toma o valor de € 0,036/kilowatts-hora;

c)

15 —

16 —

a)

i)

ii) Toma o valor de $2 \cdot 10^{-5}$ EUR/g;

iii)

b)

17 —

18 — O coeficiente Z , aplicável aos seguintes tipos de centrais, assume, para os respectivos regimes de funcionamento anual, os seguintes valores:

a) Para as centrais eólicas — 4,6;

b) Para as centrais hídricas:

i) Com $POTdec$ até 10 MW, inclusive — 4,5;

ii) Com $POTdec$ entre 10 MW e 30 MW — valor definido na sublínea i) subtraído de 0,075 por cada megawatt adicional face ao limite superior definido na sublínea i);

iii) Com $POTdec$ superior a 30 MW — valor a definir em portaria do ministro que tutela a DGGE;

iv) Instalações de bombagem — 0;

c) Para as centrais de energia solar fotovoltaica, até ao limite de uma potência instalada, a nível nacional, de 150 MW:

i) Instalações com potência superior a 5 kW — 3,5;

ii) Instalações com potência inferior ou igual a 5 kW — 5,2;

d) Para as centrais cujo combustível, até ao limite de uma potência instalada, a nível nacional, de 150 MW, seja:

i) Biomassa florestal residual — 8,2;

ii) Biomassa animal — 7,5;

e) Para as centrais de valorização energética de biogás, na vertente de gás de aterro, até ao limite de uma potência instalada, a nível nacional, de 50 MW — 7,5;

f) Para as centrais de valorização energética dos resíduos sólidos urbanos, na vertente de queima — 3,8;

g) Para as instalações relativas às tecnologias renováveis não referidas nas alíneas anteriores, o coeficiente Z assume o valor 1, sem prejuízo do disposto no n.º 19.

19 — Novos tipos de tecnologias e correspondentes valores, bem como, a título excepcional, projectos que sejam reconhecidos como de interesse nacional pelas suas características inovadoras, podem ser objecto de atribuição de um coeficiente Z diferente do que seria aplicável à correspondente tecnologia mediante portaria do membro do Governo que tutela a DGGE.

20 — O montante de remuneração definido por VRD é aplicável, para cada megawatt de potência de injeção na rede atribuído, determinado com base num factor de potência de 0,98:

a) Para as centrais eólicas, nos primeiros 33 GWh entregues à rede, por megawatt de potência de injeção na rede atribuído, até ao limite máximo dos primeiros 15 anos a contar desde o início do fornecimento de electricidade à rede;

b) Para as centrais hídricas, nos primeiros 42,5 GWh entregues à rede, por megawatt de potência de injeção na rede atribuído, até ao limite máximo dos primeiros 15 anos a contar desde o início do fornecimento de electricidade à rede que poderá, em casos excepcionais devidamente fundamentados, ser prorrogado até mais 10 anos, mediante despacho do membro do Governo que tutela a DGGE, a requerimento do promotor interessado;

c) Para as centrais de energia solar fotovoltaica, durante os primeiros 21 GWh entregues à rede, por megawatt de potência de injeção na rede atribuído, até ao limite máximo dos primeiros 15 anos a contar desde o início do fornecimento de electricidade à rede;

d) Para as centrais cujo combustível seja biomassa florestal residual ou biomassa animal, durante os primeiros 15 anos a contar desde o início do fornecimento de electricidade à rede, prazo que poderá ser prorrogado até mais 10 anos, em casos excepcionais devidamente fundamentados, mediante despacho do membro do

Governo que tutele a DGGE, a requerimento do promotor interessado;

- e) Para as centrais de valorização energética de biogás, na vertente de gás de aterro, durante os primeiros 15 anos a contar desde o início do fornecimento de electricidade à rede;
- f) Para as centrais de valorização energética dos resíduos sólidos urbanos, na vertente de queima, durante os primeiros 15 anos a contar desde o início do fornecimento de electricidade à rede;
- g) Para as instalações relativas às energias renováveis não referidas nas alíneas anteriores, durante os primeiros 12 anos a contar desde o início do fornecimento de electricidade à rede.

21 — Nos casos de prorrogação previstos nas alíneas b) e d) do n.º 20, bem como nos outros casos de prorrogação autorizados pelo membro do Governo que tutele a DGGE, sob proposta da DGGE, os parâmetros de valorização da tarifa serão os vigentes à data da prorrogação e o *IPCref* o do mês anterior ao da prorrogação.

22 — Sem prejuízo do disposto no número anterior, atingidos os limites estabelecidos no n.º 20, as centrais renováveis serão remuneradas pelo fornecimento da electricidade entregue à rede a preços de mercado e pelas receitas obtidas da venda de certificados verdes.

23 — As condições relativas à energia reactiva a fornecer pelos produtores serão estabelecidas nos regulamentos da rede de distribuição e transporte.

24 — As centrais electroprodutoras já licenciadas ao abrigo dos Decretos-Leis n.ºs 189/88, de 27 de Maio, e 312/2001, de 10 de Dezembro, poderão optar pela remuneração resultante da aplicação das fórmulas contidas neste anexo, mediante requerimento dirigido ao director-geral de Geologia e Energia.

25 — Sem prejuízo do disposto no n.º 29, os valores referidos no presente anexo, incluindo os dos limites máximos deles constantes, devem ser revistos, mediante decreto-lei com a regularidade que for julgada conveniente, de forma a reflectir, designadamente, a actualização dos custos de investimento e exploração para cada tecnologia, a inflação e o preço da energia.

26 — O decreto-lei referido no número anterior aplica-se à electricidade produzida em instalações cuja licença de estabelecimento seja atribuída após 1 mês da entrada em vigor do mesmo, podendo ainda a sua aplicação ser limitada às instalações que obtenham licença de exploração no prazo de 24 meses após a data da licença de estabelecimento.

27 — Para centrais eólicas, tendo presente a conveniência de reflectir uma repartição dos benefícios globais que lhe são inerentes a nível nacional e local, é devida aos municípios, pelas empresas detentoras das licenças de exploração de parques eólicos, uma renda de 2,5% sobre o pagamento mensal feito pela entidade receptora da electricidade produzida, em cada instalação, nos seguintes termos:

- a) Quando as instalações licenciadas estejam instaladas em mais de um município, a renda é repartida proporcionalmente à potência instalada em cada município;
- b) Nos casos em que as empresas detentoras das licenças de exploração tenham celebrado quaisquer acordos ou contratos com as autarquias locais em cuja área estão implantadas, a título

de compensação pela respectiva exploração, aplicar-se-á o seguinte:

- i) Manutenção da situação actual contratualizada, se esse pagamento for provisionalmente igual ou superior à renda definida na alínea a) durante o período de vigência da licença de exploração da central;
- ii) Prevalência do disposto neste diploma, em caso de opção da autarquia, caso tal pagamento for provisionalmente inferior à renda definida na alínea a) durante o período de vigência da licença de exploração da central.

28 — A entidade concessionária da RNT, com o apoio das entidades titulares de licenças vinculadas de distribuição de electricidade em média e alta tensões, proporá à aprovação da Direcção-Geral da Energia um manual de procedimentos para aplicação do presente anexo, o qual deverá ser apenas aos contratos celebrados ao abrigo dos Decretos-Leis n.ºs 189/88, de 27 de Maio, e 312/2001, de 10 de Dezembro.

29 — A remuneração resultante da aplicação dos critérios de fixação da remuneração constantes do presente anexo é garantida a todos os promotores que obtenham licença de estabelecimento após a entrada em vigor do presente anexo, desde que lhes seja atribuída licença de exploração no prazo de três anos após a data de emissão da referida licença de estabelecimento para as PCH (pequenas centrais hídricas) e no prazo de dois anos para as restantes tecnologias.

30 — *(Revogado.)*

31 — *(Revogado.)*

32 — *(Revogado.)*

33 — *(Revogado.)*

Artigo 3.º

Remuneração da electricidade produzida em regime especial

1 — O valor final resultante da aplicação das fórmulas de cálculo constantes do anexo II do Decreto-Lei n.º 189/88, de 27 de Maio, com as alterações constantes do artigo anterior, pode ser alterado para valor inferior, mediante proposta do produtor, aceite pela Direcção-Geral de Geologia e Energia (DGGE).

2 — Caso o montante da remuneração seja alterado nos termos do número anterior, as alterações introduzidas constarão da respectiva licença de exploração.

3 — A garantia de remuneração nos termos constantes do anexo II do Decreto-Lei n.º 189/88, de 27 de Maio, não é cumulável com outro tipo de incentivo à produção da electricidade produzida em regime especial, designadamente o resultante da transacção de certificados verdes associados à garantia de origem da electricidade produzida a partir de fontes de energia renováveis.

4 — Os produtores que preferirem beneficiar do valor da transacção dos certificados verdes deverão, após a entrada em vigor do diploma que regulamente as respectivas condições de emissão e transacção, comunicar à DGGE com 60 dias de antecedência a sua intenção de deixar de beneficiar do regime de remuneração constante do anexo II do Decreto-Lei n.º 189/88, de 27 de Maio, e legislação complementar, passando a ser remunerados em regime de mercado.

5 — Enquanto a comunicação referida no número anterior não for efectuada presume-se que o produtor opta pela remuneração nos termos do anexo II do Decreto-Lei n.º 189/88, de 27 de Maio, sendo os certificados verdes correspondentes à electricidade por si produzida emitidos a favor do operador do sistema que os transaccionará revertendo o respectivo valor a favor do uso geral do sistema.

Artigo 4.º

Âmbito de aplicação

1 — À electricidade produzida em instalações que já tenham obtido licença de estabelecimento à data da entrada em vigor do presente diploma e à electricidade produzida em instalações cujo pedido de informação prévia tenha sido respondido favoravelmente pela DGGE até à data de entrada em vigor do presente diploma e venham a obter a respectiva licença de estabelecimento no prazo de um ano após a entrada em vigor do presente diploma não são aplicáveis as alterações ao anexo II do Decreto-Lei n.º 189/88, de 27 de Maio, previstas no presente diploma.

2 — O prazo referido no número anterior será prorrogado por período não superior a um ano, mediante despacho do director-geral de Geologia e Energia, a requerimento do promotor, desde que o não cumprimento do prazo tenha origem em motivos que não sejam imputáveis ao promotor.

3 — Para as instalações previstas no n.º 1, o regime de remuneração em vigor até à data de entrada em vigor do presente diploma mantém-se:

- Até ao final da respectiva licença de utilização de água para produção de electricidade no caso das PCH (pequenas centrais hídricas);
- Por um prazo de 15 anos a contar da data de entrada em vigor do presente diploma, para as instalações não hídricas já em exploração;
- Por um prazo de 15 anos a contar da data de atribuição da licença de exploração, para as restantes instalações.

4 — No final do período de 15 anos referido no número anterior, excepto no caso das PCH, as instalações são remuneradas pelo fornecimento da electricidade entregue à rede a preços de mercado e pelas receitas obtidas pela venda de certificados verdes mencionados no preâmbulo da Directiva n.º 2001/77/CE, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 27 de Setembro.

5 — Se no final do período referido nas alíneas b) e c) do n.º 3 não existirem certificados verdes transaccionáveis, aplica-se, durante um período adicional de cinco anos, a tarifa referente às centrais renováveis com início de exploração nessa data.

6 — A aplicação do regime anteriormente em vigor às instalações previstas no n.º 1 fica dependente de o início de exploração ocorrer no prazo de 24 meses após a data de emissão de licença de estabelecimento ou dentro de 6 meses contados da entrada em vigor do presente diploma, conforme o prazo mais alargado.

7 — O prazo referido no número anterior será prorrogado por um ou mais períodos, cada um deles de até um ano, mediante despacho do director-geral de Geologia e Energia, a requerimento do promotor, desde que o não cumprimento do prazo tenha origem em moti-

vos que não sejam comprovadamente imputáveis ao promotor.

8 — As centrais electroprodutoras já licenciadas ao abrigo dos Decretos-Leis n.º 189/88, de 27 de Maio, e 312/2001, de 10 de Dezembro, poderão optar pela remuneração resultante da aplicação das fórmulas constantes deste anexo, nas condições dele constantes e tendo em consideração a electricidade produzida desde a data da respectiva licença de exploração, mediante requerimento dirigido ao director-geral de Geologia e Energia.

9 — O disposto no presente diploma não prejudica o direito de entrega e recepção da electricidade nas redes do Sistema Eléctrico Português, nos termos dos artigos 4.º e 5.º do Decreto-Lei n.º 312/2001, de 10 de Dezembro.

Artigo 5.º

Prazo para obtenção de licença de estabelecimento

1 — A licença de estabelecimento referida no Decreto-Lei n.º 312/2001, de 10 de Dezembro, e relativa a pontos de recepção atribuídos após a entrada em vigor do presente diploma, deve ser obtida pelo promotor no prazo de 12 meses contados da data em que lhe for atribuído o correspondente ponto de recepção, sob pena de caducidade do mesmo.

2 — O membro do Governo que tutele a DGGE pode, a requerimento fundamentado do promotor dirigido à DGGE, prorrogar o prazo referido no número anterior por período não superior a 18 meses, nos casos em que o atraso não seja imputável ao promotor.

Artigo 6.º

Caducidade dos pontos de recepção de electricidade e da reserva de capacidade na rede

1 — Os pontos de recepção de electricidade já atribuídos à data de entrada em vigor do presente diploma relativamente aos quais não seja obtida a respectiva licença de estabelecimento caducam no prazo de 12 meses contados da data de entrada em vigor do presente diploma, ou no prazo 24 meses contados a partir da mesma data, caso tenha sido autorizada a prorrogação mencionada no n.º 2 do artigo 4.º

2 — Exceptuam-se do disposto no número anterior os casos em que o promotor efectuou reserva de capacidade nos termos do n.º 6 do artigo 12.º do Decreto-Lei n.º 312/2001, de 10 de Dezembro, ou em que a calendarização da disponibilidade da rede implique o não cumprimento do prazo do número anterior, situação em que o prazo de 12 meses referido no número anterior é contado da data em que a totalidade da capacidade se encontra disponível na rede.

3 — O membro do Governo que tutele a DGGE pode, a requerimento fundamentado do promotor dirigido à DGGE, prorrogar os prazos referidos nos números anteriores por período não superior a 12 meses.

Artigo 7.º

Custos de ligação à rede

1 — No caso de divergência quanto ao montante a suportar pelos promotores pelas obras e instalações a efectuar nas subestações do sistema eléctrico nacional e pelas linhas eléctricas a construir pelos operadores das redes pode qualquer das partes solicitar a cons-

tuição de um tribunal arbitral que determine qual o valor a pagar.

2 — O tribunal julgará tendo em conta os custos efectivamente incorridos e a remuneração devida pela actividade dos operadores das redes, com base nos valores de mercado para as actividades em causa.

3 — No caso de desacordo quanto ao teor do compromisso arbitral observar-se-á o disposto na Lei n.º 31/86, de 29 de Agosto.

Artigo 8.º

Alteração ao Decreto-Lei n.º 312/2001, de 10 de Dezembro

É alterado o artigo 14.º do Decreto-Lei n.º 312/2001, de 10 de Dezembro, que passa a ter a seguinte redacção:

«Artigo 14.º

Atribuição de potência através de procedimento concursal

1 — A potência disponível na rede do SEP e os pontos de recepção necessários para a sua ligação à rede poderão ser atribuídos mediante a realização de procedimento concursal, incluindo ajuste directo, nomeadamente nas seguintes situações:

- Prioridade na concretização de projectos inseridos em programas específicos aprovados pelo Governo no âmbito das opções da política energética nacional, com carácter de orientação para os mercados, designadamente em cumprimento de objectivos estabelecidos pela União Europeia;
- Optimização da utilização da capacidade de recepção disponível das redes do SEP.

2 — O procedimento concursal pode incluir no seu objecto a atribuição de potência ainda não disponível mas cuja disponibilização seja previsível num período de tempo determinado.

3 — A realização do procedimento é determinada por despacho do membro do Governo que tutela a Direcção-Geral de Geologia e Energia, sob proposta desta, e deve respeitar os princípios estabelecidos no n.º 1 do artigo 6.º

4 — O procedimento de adjudicação é precedido de uma fase pública de apresentação de propostas sempre que tal se julgue adequado.

5 — Caso o procedimento de adjudicação seja precedido de uma fase pública de apresentação de propostas, a adjudicação será efectuada nos termos de programa de procedimento elaborado pela Direcção-Geral de Geologia e Energia e aprovado pelo membro do Governo com a respectiva tutela.

6 — O programa de procedimento referido no número anterior definirá os critérios de habilitação e qualificação dos candidatos, bem como os critérios de avaliação das propostas, que poderão incluir, entre outros, a ponderação do projecto associado à candidatura à potência, designadamente no que respeita:

- À qualidade do projecto, incluindo a tecnologia proposta e a transferência de conhecimento associado;
- O impacto sócio-económico do projecto, incluindo a geração de emprego, o investimento e o valor acrescentado bruto gerado na região de implantação e a capacidade de exportação;

- Ao impacto no sistema eléctrico, incluindo a necessidade de construção de novas ligações;
- A credibilidade e experiência do promotor;
- A redução do valor a pagar pelo SEP pela electricidade produzida.

7 — O programa de procedimento poderá definir limites máximos de potência a atribuir a cada concorrente.

8 — É admissível a realização de diversos procedimentos de adjudicação tendo por base uma mesma fase pública de apresentação de propostas, em termos a estabelecer no programa de procedimento.

9 — Os compromissos assumidos pelo adjudicatário, incluindo prazos de execução, bem como as respectivas garantias, deverão ser contratualizados e o seu incumprimento poderá determinar a perda dos direitos decorrentes da adjudicação.»

Artigo 9.º

República

É republicado, em anexo, o anexo II do Decreto-Lei n.º 189/88, de 27 de Maio, com as alterações introduzidas pelo presente diploma.

Artigo 10.º

Entrada em vigor

O presente diploma entra em vigor no dia seguinte ao da sua publicação.

Visto e aprovado em Conselho de Ministros de 2 de Fevereiro de 2005. — *Pedro Miguel de Santana Lopes* — *Alvaro Roque de Pinho Bisaya Barreto* — *António José de Castro Bagão Félix* — *Luís José de Mello e Castro Guedes*.

Promulgado em 10 de Fevereiro de 2005.

Publique-se.

O Presidente da República, JORGE SAMPAIO.

Referendado em 14 de Fevereiro de 2005.

O Primeiro-Ministro, *Pedro Miguel de Santana Lopes*.

ANEXO II

1 — As instalações licenciadas ao abrigo dos Decretos-Leis n.ºs 189/88, de 27 de Maio, e 312/2001, de 10 de Dezembro, adiante designadas por centrais renováveis, serão remuneradas pelo fornecimento da electricidade entregue à rede através da fórmula seguinte:

$$VRD(\text{índice } m) = KMHC_m(\text{índice } m) \times \\ \times [PF(VRD)(\text{índice } m) + PV(VRD)(\text{índice } m) + \\ + PA(VRD)(\text{índice } m) \times Z] \times \\ \times [IPC(\text{índice } m - 1)/IPC(\text{índice } ref)] \times [1/(1 - LEV)]$$

2 — Na fórmula do número anterior:

- $VRD(\text{índice } m)$ é a remuneração aplicável a centrais renováveis, no mês m ;
- $KMHC_m$ é um coeficiente que modula os valores de $PF(VRD)_m$, de $PV(VRD)_m$ e de $PA(VRD)_m$ em função do posto horário em que a electricidade tenha sido fornecida;

- c) $PF(VRD)(índice\ m)$ é a parcela fixa da remuneração aplicável a centrais renováveis, no mês m ;
- d) $PV(VRD)(índice\ m)$ é a parcela variável da remuneração aplicável a centrais renováveis, no mês m ;
- e) $PA(VRD)(índice\ m)$ é a parcela ambiental da remuneração aplicável a centrais renováveis, no mês m ;
- f) $IPC_m - 1$ é o índice de preços no consumidor, sem habitação, no continente, referente ao mês $m - 1$;
- g) Z é o coeficiente adimensional que traduz as características específicas do recurso endógeno e da tecnologia utilizada na instalação licenciada;
- h) IPC_{ref} é o índice de preços no consumidor, sem habitação, no continente, referente ao mês anterior ao do início do fornecimento de electricidade à rede pela central renovável;
- i) LEV representa as perdas, nas redes de transporte e distribuição, evitadas pela central renovável.

3 — Relativamente à modulação tarifária traduzida pelo coeficiente $KMHOM$, as centrais renováveis deverão decidir, no acto de licenciamento, se optam ou não por ela, com excepção das centrais hídricas para as quais esta é obrigatória.

4 — Para as centrais renováveis que, no acto de licenciamento e nos termos do número anterior, tiverem optado pela modulação tarifária traduzida pelo coeficiente $KMHO$, este tomará o seguinte valor:

$$KMHO = [KMHO(índice\ pc) \times ECR(índice\ pc, m) + KMHO(índice\ v) \times ECR(índice\ v, m)] / [ECR(índice\ m)]$$

5 — Na fórmula do número anterior:

- a) $KMHO(índice\ pc)$ é um factor que representa a modulação correspondente a horas cheias e de ponta, o qual, para efeitos do presente anexo, toma o valor de 1,15 para as centrais hídricas e o valor de 1,25 para as restantes instalações de produção licenciadas ao abrigo do Decreto-Lei n.º 189/88, de 27 de Maio, e instalações de bombagem;
- b) $ECR(índice\ pc, m)$ é a electricidade produzida pela central renovável nas horas cheias e de ponta do mês m , expressa em kilowatts-hora;
- c) $KMHO(índice\ v)$ é um factor que representa a modulação correspondente a horas de vazio, o qual, para efeitos do presente anexo, toma o valor de 0,80 para as centrais hídricas e o valor de 0,65 para as restantes instalações de produção licenciadas ao abrigo do Decreto-Lei n.º 189/88, de 27 de Maio;
- d) $ECR(índice\ v, m)$ é a electricidade produzida pela central renovável nas horas de vazio do mês m , expressa em kilowatts-hora;
- e) $ECR(índice\ m)$ é a electricidade produzida pela central renovável no mês m , expressa em kilowatts-hora.

6 — Para as centrais renováveis que, no acto de licenciamento e nos termos do n.º 3, não tiverem optado

pela modulação tarifária traduzida pelo coeficiente $KMHOM$, este tomará o valor 1.

7 — Para efeitos do disposto no n.º 3 considera-se que:

- a) No período de hora legal de Inverno, as horas vazias ocorrem entre as 0 e as 8 horas e entre as 22 horas e as 24 horas, sendo as restantes horas do dia consideradas horas cheias e de ponta;
- b) No período de hora legal de Verão, as horas vazias ocorrem entre as 0 e as 9 horas e entre as 23 horas e as 24 horas, sendo as restantes horas do dia consideradas horas cheias e de ponta.

8 — O valor de $PF(VRD)(índice\ m)$, previsto no n.º 1, é calculado através da fórmula seguinte:

$$PF(VRD)(índice\ m) = PF(U)(índice\ ref) \times COEF(índice\ pot, m) \times POT(índice\ med, m)$$

9 — Na fórmula do número anterior:

- a) $PF(U)(índice\ ref)$ é o valor unitário de referência para $PF(VRD)(índice\ m)$, o qual:
- Deve corresponder à mensualização do custo unitário de investimento nos novos meios de produção cuja construção é evitada por uma central renovável que assegure o mesmo nível de garantia de potência que seria proporcionado por esses novos meios de produção;
 - Toma o valor de € 5,44 por kilowatts-hora por mês;
 - Será utilizado, em cada central, durante todo o período em que a remuneração definida por VRD seja aplicável;
- b) $COEF(índice\ pot, m)$ é um coeficiente adimensional que traduz a contribuição da central renovável, no mês m , para a garantia de potência proporcionada pela rede pública;
- c) $POT(índice\ med, m)$ é a potência média disponibilizada pela central renovável à rede pública no mês m , expressa em kilowatts.

10 — O valor de $COEF(índice\ pot, m)$, previsto no n.º 8, é calculado através da fórmula seguinte:

$$COEF_{pot, m} = \frac{NHP_{ref, m}}{NHO_{ref, m}} = \frac{ECR_{ref} \cdot POT_{ref}}{0,80 \times 24 \times NDM_{ref}} = \frac{ECR_{ref}}{576 \times POT_{ref}}$$

11 — Na fórmula do número anterior:

- a) $NHP_{ref, m}$ é o número de horas que a central renovável funcionou à potência de referência no mês m , o qual é avaliado pelo quociente ECR_{ref} / POT_{ref} ;
- b) $NHO_{ref, m}$ é o número de horas que servem de referência para o cálculo, no mês m , de $COEF_{pot, m}$, o qual é avaliado pelo produto $0,80 \times 24 \times NDM_{ref}$;
- c) POT_{ref} é a potência da central, declarada pelo produtor no acto de licenciamento, expressa em kilowatts-hora;
- d) NDM_{ref} é o número de dias do mês m , o qual, para efeitos do presente anexo, toma o valor 30.

12 — O valor de $POT(\text{índice } m, m)$, previsto no n.º 8, é calculado através da fórmula seguinte:

$$POT_{m,m} = \min(POT_{dec}; \frac{ECR}{24 \times NDM_m})$$

13 — O valor de $PV(VRD)(\text{índice } m)$, previsto no n.º 1, é calculado através da fórmula seguinte:

$$PV(VRD)(\text{índice } m) = PV(U)(\text{índice } ref) \times ECR(\text{índice } m)$$

14 — Na fórmula do número anterior, $PV(U)(\text{índice } ref)$ é o valor unitário de referência para $PV(VRD)(\text{índice } m)$, o qual:

- Deve corresponder aos custos de operação e manutenção que seriam necessários à exploração dos novos meios de produção cuja construção é evitada pela central renovável;
- Toma o valor de € 0,036/kilowatts-hora;
- Será utilizado, em cada central, durante todo o período em que a remuneração definida por VRD seja aplicável.

15 — O valor de $PA(VRD)(\text{índice } m)$, previsto no n.º 1, é aplicado de acordo com o disposto no n.º 17, sendo calculado através da seguinte fórmula:

$$PA(VRD)(\text{índice } m) = ECE(U)(\text{índice } ref) \times CCR(\text{índice } ref) \times ECR(\text{índice } m)$$

16 — Na fórmula do número anterior:

- $ECE(U)(\text{índice } ref)$ é o valor unitário de referência para as emissões de dióxido de carbono evitadas pela central renovável, o qual:
 - Deve corresponder a uma valorização unitária do dióxido de carbono que seria emitido pelos novos meios de produção cuja construção é evitada pela central renovável;
 - Toma o valor de 2×10^{-5} EUR/g;
 - Será utilizado, em cada central, durante todo o período em que a remuneração definida por VRD seja aplicável;
- $CCR(\text{índice } ref)$ é o montante unitário das emissões de dióxido de carbono da central de referência, o qual toma o valor de 370 g/kilowatts-hora e será utilizado, em cada central, durante todo o período em que a remuneração definida por VRD seja aplicável.

17 — O parâmetro LEV , previsto no n.º 1, toma os seguintes valores:

- 0,015, no caso de centrais com potência maior ou igual a 5 MW;
- 0,035, no caso de centrais com potência menor que 5 MW.

18 — O coeficiente Z , aplicável aos seguintes tipos de centrais, assume, para os respectivos regimes de funcionamento anual, os seguintes valores:

- Para as centrais eólicas — 4,6;
- Para as centrais hídricas:
 - Com POT_{dec} até 10 MW, inclusive — 4,5;
 - Com POT_{dec} entre 10 MW e 30 MW — valor definido na subalínea i) subtraído

de 0,075 por cada megawatt adicional face ao limite superior definido na subalínea i);

- Com POT_{dec} superior a 30 MW — valor a definir em portaria do ministro que tutela a DGGE;
 - Instalações de bombagem — 0;
- c) Para as centrais de energia solar fotovoltaica, até ao limite de uma potência instalada, a nível nacional, de 150 MW:
- Instalações com potência superior a 5 kW — 35;
 - Instalações com potência inferior ou igual a 5 kW — 52;
- d) Para as centrais cujo combustível, até ao limite de uma potência instalada, a nível nacional, de 150 MW, seja:
- Biomassa florestal residual — 8,2;
 - Biomassa animal — 7,5;

- Para as centrais de valorização energética de biogás, na vertente de gás de aterro, até ao limite de uma potência instalada, a nível nacional, de 50 MW — 7,5;
- Para as centrais de valorização energética dos resíduos sólidos urbanos, na vertente de queima — 3,8;
- Para as instalações relativas às tecnologias renováveis não referidas nas alíneas anteriores, o coeficiente Z assume o valor 1, sem prejuízo do disposto no n.º 19.

19 — Novos tipos de tecnologias e correspondentes valores, bem como, a título excepcional, projectos que sejam reconhecidos como de interesse nacional pelas suas características inovadoras, podem ser objecto de atribuição de um coeficiente Z diferente do que seria aplicável à correspondente tecnologia mediante portaria do membro do Governo que tutela a DGGE.

20 — O montante de remuneração definido por VRD é aplicável, para cada megawatt de potência de injeção na rede atribuído, determinado com base num factor de potência de 0,98:

- Para as centrais eólicas, aos primeiros 33 GWh entregues à rede, por megawatt de potência de injeção na rede atribuído até ao limite máximo dos primeiros 15 anos a contar desde o início do fornecimento de electricidade à rede;
- Para as centrais hídricas, aos primeiros 42,5 GWh entregues à rede, por megawatt de potência de injeção na rede atribuído, até ao limite máximo dos primeiros 15 anos a contar desde o início do fornecimento de electricidade à rede que poderá, em casos excepcionais devidamente fundamentados, ser prorrogado até mais 10 anos, mediante despacho do ministro que tutela a DGGE, a requerimento do promotor interessado;
- Para as centrais de energia solar fotovoltaica, durante os primeiros 21 GWh entregues à rede, por megawatt de potência de injeção na rede atribuído, até ao limite máximo dos primeiros

15 anos a contar desde o início do fornecimento de electricidade à rede;

- d) Para as centrais cujo combustível seja biomassa florestal residual ou biomassa animal, durante os primeiros 15 anos a contar desde o início do fornecimento de electricidade à rede, prazo que pode ser prorrogado até mais 10 anos, em casos excepcionais devidamente fundamentados, mediante despacho do membro do Governo que tutele a DGGE, a requerimento do promotor interessado;
- e) Para as centrais de valorização energética de biogás, na vertente de gás de aterro, durante os primeiros 15 anos a contar desde o início do fornecimento de electricidade à rede;
- f) Para as centrais de valorização energética dos resíduos sólidos urbanos, na vertente de queima, durante os primeiros 15 anos a contar desde o início do fornecimento de electricidade à rede;
- g) Para as instalações relativas às energias renováveis não referidas nas alíneas anteriores, durante os primeiros 12 anos a contar desde o início do fornecimento de electricidade à rede.

21 — Nos casos de prorrogação previstos nas alíneas b) e d) do n.º 20, bem como nos outros casos de prorrogação autorizados pelo membro do Governo que tutele a DGGE, sob proposta da DGGE, os parâmetros de valorização da tarifa são os vigentes à data da prorrogação e o *IPCref* o do mês anterior ao da prorrogação.

22 — Sem prejuízo do disposto no número anterior, atingidos os limites estabelecidos no n.º 20, as centrais renováveis serão remuneradas pelo fornecimento da electricidade entregue à rede a preços de mercado e pelas receitas obtidas da venda de certificados verdes.

23 — As condições relativas à energia reactiva a fornecer pelos produtores serão estabelecidas nos regulamentos da rede de distribuição e transporte.

24 — As centrais electroprodutoras já licenciadas ao abrigo dos Decretos-Leis n.ºs 189/88, de 27 de Maio, e 312/2001, de 10 de Dezembro, poderão optar pela remuneração resultante da aplicação das fórmulas contidas neste anexo, mediante requerimento dirigido ao director-geral de Geologia e Energia.

25 — Sem prejuízo do disposto no n.º 29, os valores referidos no presente anexo, incluindo os dos limites máximos deles constantes, devem ser revistos mediante decreto-lei, com a regularidade que for julgada conveniente, de forma a reflectir, designadamente, a actualização dos custos de investimento e exploração para cada tecnologia, a inflação e o preço da energia.

26 — O decreto-lei referido no número anterior aplica-se apenas à electricidade produzida em instalações

cujas licenças de estabelecimento seja atribuída até 1 mês após a entrada em vigor do mesmo, podendo ainda a sua aplicação ser limitada às instalações que obtenham licença de exploração no prazo de 24 meses após a data da licença de estabelecimento.

27 — Para centrais eólicas, tendo presente a conveniência de reflectir uma repartição dos benefícios globais que lhe são inerentes a nível nacional e local, é devida aos municípios, pelas empresas detentoras das licenças de exploração de parques eólicos, uma renda de 2,5% sobre o pagamento mensal feito pela entidade receptora da electricidade produzida, em cada instalação, nos seguintes termos:

- a) Quando as instalações licenciadas estejam instaladas em mais de um município, a renda é repartida proporcionalmente à potência instalada em cada município;
- b) Nos casos em que as empresas detentoras das licenças de exploração tenham celebrado quaisquer acordos ou contratos com as autarquias locais em cuja área estão implantadas, a título de compensação pela respectiva exploração, aplicar-se-á o seguinte:
- i) Manutenção da situação actual contratualizada, se esse pagamento for provisionalmente igual ou superior à renda definida na alínea a) durante o período de vigência da licença de exploração da central;
- ii) Prevalência do disposto neste diploma, em caso de opção da autarquia, caso tal pagamento for provisionalmente inferior à renda definida na alínea a) durante o período de vigência da licença de exploração da central.

28 — A entidade concessionária da RNT, com o apoio das entidades titulares de licenças vinculadas de distribuição de electricidade em média e alta tensões, proporá à aprovação da Direcção-Geral da Energia um manual de procedimentos para aplicação do presente anexo, o qual deverá ser apenso aos contratos celebrados ao abrigo dos Decretos-Leis n.ºs 189/88, de 27 de Maio, e 312/2001, de 10 de Dezembro.

29 — A remuneração resultante da aplicação dos critérios de fixação da remuneração constantes do presente anexo é garantida a todos os promotores que obtenham licença de estabelecimento após a entrada em vigor do presente anexo, desde que lhes seja atribuída licença de exploração no prazo de três anos após a data de emissão da referida licença de estabelecimento para as PCH (pequenas centrais hídricas) e no prazo de dois anos para as restantes tecnologias.

- Norma Europeia EN 14214. [24]

Propriedade	Unidades	Limite mais baixo	Limite superior
Ester índice	% (m/m)	96,5	-
Densidade em 15 °C	kg/m ³	860	900
Viscosidade em 40 °C	mm/s ²	3,5	5,0
Ponto Flash	°C	> 101	-
Índice de Enxofre	mg/kg	-	10
Piche resto (em 10% distillation resto)	% (m/m)	-	0,3
Número de Cetane	-	51,0	-
Cinza índice	% (m/m)	-	0,02
Água índice	mg/kg	-	500
Contaminação total	mg/kg	-	24
Faixa de cobre corrosão (3 horas no °C 50)	avaliação	Classe 1	Classe 1
Térmico Estabilidade	-	-	-
Oxidação estabilidade, 110 °C	horas	6	-

Índice de Acidez	mm _{KOH} /g	-	0,5
Iodo valor	-	-	120
Ácido Linoleico	% (m/m)	-	12
Polyunsaturated (>= 4 Ligações dobro) Methylester	% (m/m)	-	1
Metanol índice	% (m/m)	-	0,2
Índice de Monoglicerídeos	% (m/m)	-	0,8
Índice de Diglicerídeos	% (m/m)	-	0,2
Índice de Triglicerídeos	% (m/m)	-	0,2
Glicerol livre	% (m/m)	-	0,02
Glicerol Total	% (m/m)	-	0,25
Metais do alcalóide (Na+K)	mg/kg	-	5
Phosphorus índice	mg/kg	-	10