

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
TESE DE DOUTORADO**

**DESENVOLVIMENTO DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE
BIODIESEL DE ORIGEM ANIMAL**

Doutoranda: Laíza Canielas Krause

Orientadora: Profa. Dra. Elina Bastos Caramão (IQ/UFRGS)

Co-orientadora: Profa. Dra. Maria Regina Alves Rodrigues (IQG/UFPel)

Porto Alegre, março de 2008.

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

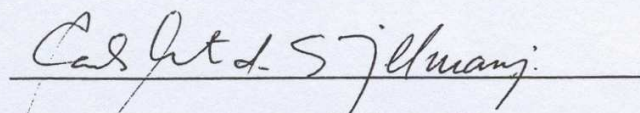
**DESENVOLVIMENTO DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE
BIODIESEL DE ORIGEM ANIMAL**

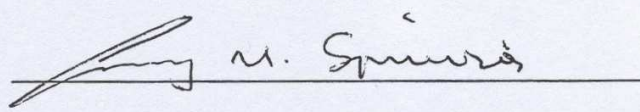
LAÍZA CANIELAS KRAUSE

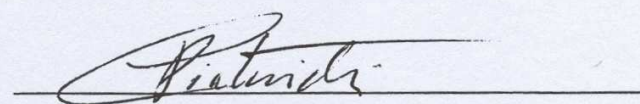
Tese apresentada como requisito parcial
para a obtenção do grau de Doutor em
Química

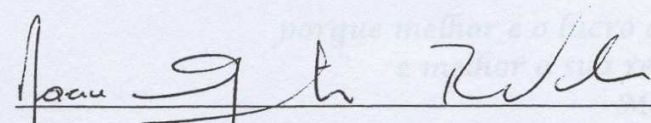
Porto Alegre, março de 2008.

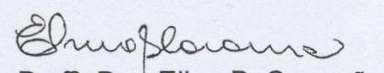
A presente Tese foi realizada inteiramente pela autora, exceto as colaborações as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre abril de 2004 e março de 2008, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob a Orientação da Professora Doutora Elina Bastos Caramão e na Fábrica Escola da Universidade Federal de Pelotas, sob a Co-Orientação da Professora Doutora Maria Regina Alves Rodrigues. A dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Doutor em Química pela seguinte banca examinadora:



Prof. Dr. Carlos Antonio da Costa Tillmann

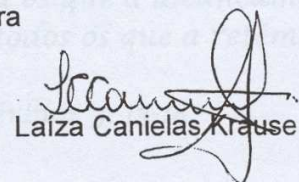

Prof. Dr. Geonir Machado Siqueira


Profa. Dra. Clarisse Maria Sartori Piatnicki


Profa. Dra. Maria Goreti Rodrigues Vale


Profª. Dra. Elina B. Caramão
Orientadora


Profª. Dra. Maria Regina A. Rodrigues
Co-Orientadora


Laiza Canielas Krause

Feliz o homem que acha sabedoria, e o homem que
adquire conhecimento;
porque melhor é o lucro que ela dá do que o da
prata,
e melhor a sua renda do que o ouro mais fino.
Mais preciosa é do que pérolas,
e tudo o que podes desejar não é comparável a ela.
O alongar-se da vida está na sua mão direita,
Na sua esquerda, riquezas e honra.
Os seus caminhos são caminhos deliciosos,
E todas as suas veredas paz.
É árvore de vida para os que a alcançam,
E felizes são todos os que a retêm.

Provérbios 3: 13-18

Dedico este trabalho aos meus filhos
Maurício e Junior, cujas perspectivas de futuro
me serviram de motivação.

AGRADECIMENTOS

A Deus, e a minha mãe (triste ausência), pela presença constante em minha vida.

Aos meus filhos pela paciência e compreensão por abdicarem da minha presença no dia-a-dia.

Todos os meus familiares, por acreditarem na importância deste trabalho para mim.

Em especial agradeço as minhas Orientadoras Profa.Dra. Elina Bastos Caramão (UFRGS) e a Profa Dra. Maria Regina Alves Rodrigues (UFPel), que me acompanharam e orientaram desde o início deste trabalho, não medindo esforços para me auxiliar nos momentos difíceis dando-me motivação e ensinamentos, por acreditarem na minha capacidade, pela acolhida em seus lares e acima de tudo pela amizade que construímos.

Ao Engenheiro Civil Rogério Salaberry, pelas dicas e ajuda na elaboração do desenho da planta-piloto.

A profa Cláudia Zini, pela disponibilidade, carinho, e principalmente pela sua fé em Deus mostrando-nos que os artigos devemos ler e entende-los, mas a Bíblia é o nosso livro mestre, e que tudo tem solução é só orar e confiar no pai superior.

Aos Profs. e amigos do DQO da UFPel, Romeu, Geonir, Rogério, Henrique, e aos funcionários, Marco Aurélio, Pablo, Mauren e Hélio, pelo apoio, carinho e amizade.

Ao Magnífico Reitor da UFPel Prof. Antônio César Gonçalves Borges, e ao diretor do Instituto de Química Prof. Sérgio Luiz dos Santos Nascimento, pela infra-estrutura que possibilitou a instalação da usina-piloto e pelo apoio ao desenvolvimento do projeto.

Ao Diretor da Fabrica Escola da Ufpel Prof. Plínio Conter, e demais funcionários, os quais convivi durante parte experimental do meu trabalho.

A Escola Imaculada Conceição na pessoa de sua diretora Profa. Ladi Maria Gonçalves e aos demais colegas da pela amizade e por acreditarem sempre na minha capacidade.

A Banca julgadora desse trabalho por aceitar o convite disponibilizando do seu tempo para colaborar com meu trabalho.

A minha amiga Kátia, pelo espaço dividido no apartamento e pelo apoio na hora da saudade de casa.

Minha amiga Luiza pela sua energia positiva em todos os momentos que me encontrava triste e quase sem forças para continuar.

As amigas e companheiras de Pelotas Silvana, Flaviana e Michele, com as quais convivi praticamente desde o início do meu doutorado.

Ao amigo Jair Ribeiro por ser o motivador inicial do tema deste trabalho.

Aos queridos amigos, João Bastos Caramão, e a Suelen Almeida (colaboradores deste trabalho), cujas participações foram fundamentais para desenvolvimento do mesmo.

Em especial a todos (as) colegas, que fizeram parte do Grupo da "Profa. Elina" durante o período de doutorado "Obrigada de coração, vocês serão inesquecíveis"

À MEGAPETRO e POSTOS BUFFON nas Pessoas do Sr. Juarez Nonemacher e Rosélio Buffon pelo apoio e o suporte financeiro para o desenvolvimento dessa tese de doutorado.

Á COSULATI, na pessoa do Sr. Arno Alfredo Kopereck (Presidente) pela doação do óleo de frango e Sr. Robervaldo responsável pelo abatedouro de aves, pela constante generosidade.

Ao Frigorífico FRANGOSUL pelo fornecimento de amostras de gordura animal.

Transportadora Kopereck & Giambastiani Ltda, na pessoa do Sr. Vitor Kopereck (proprietário) e ao Sr. Elto Canhada

Canielas, por disponibilizarem os automóveis para testes dos motores.

A UFRGS pela estrutura tanto física como profissional disponibilizada aos alunos do programa de Pós-Graduação em Química.

Ao CNPq pelo auxílio financeiro que viabilizou a realização do trabalho.

Quando concluimos um trabalho, percebemos que muitos nomes o compuseram. Gostaria de agradecer a todos que não foram citados aqui, que direta ou indiretamente fizeram parte dessa história.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

PIB	Produto Interno Bruto
ANP	Agência Nacional do Petróleo, de Gás Natural e Biocombustíveis
USA/EPA	- Agência de Proteção Ambiental Americana – (do Inglês <i>Environmental Protection Agency</i>)
HPAs	Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos
MCT	Ministério de Ciência e Tecnologia
PNPB	Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel
RBTB	Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel
AGL	Ácidos Graxos Livres
FAMEs	Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos (do inglês <i>Fatty Acid Methyl Esters</i>)
CCR	Número de Conradson
ASTM	Sociedade Americana de Testes de Materiais (do inglês <i>American Society of Testin Materials</i>)
COSULATI	Cooperativa Sul Riograndense de Laticínios
GC/FID	Cromatografia em Fase Gasosa com Detector de Ionização por Chama (do inglês <i>Gas Chromatography/Flame Ionization Detector</i>)
GC/MS	Cromatografia em Fase Gasosa acoplada ao Detector de Espectrometria de Massas (do inglês <i>Gas Chromatography/Mass Spectrometry</i>)
SCAN	Varredura de Íons
SIM	Monitoramento de Íons Seleccionados (do inglês <i>Single Ion Monitoring</i>)
NBR	Normas Brasileiras
LABCOM	Laboratório de Combustíveis do Instituto de Química da UFRGS
CEFET/RS	Centro Federal de Educação Tecnológica de Rio Grande do Sul
IC	Índice de Cetano
NC	Número de Cetano
IA	Índice de Acidez
II	Índice de Iodo
PF	Ponto de Fulgor
AOCS	Sociedade Americana de Oleoquímica (do inglês <i>American Oil Chemists Society</i>)
PEFF	Ponto de Entupimento de Filtro a Frio
TG	Termogravimetria
ETE	Estação de Tratamento de Efluentes
CF	Coluna de Fracionamento
CA	Coluna de Aquecimento

ÍNDICE GERAL

	pag.
Declaração de Autoria	i
Dedicatória	ii
Agradecimentos	iii
LISTA DE ABREVIACÕES E SIGLAS	vii
ÍNDICE GERAL	viii
ÍNDICE DE TABELAS	XI
ÍNDICE DE FIGURAS	XII
RESUMO	XIV
ABSTRACT	XV
CAPITULO 1 – INTRODUÇÃO	01
1 INTRODUÇÃO	02
1.1 Objetivos deste trabalho	05
REVISÃO DA LITERATURA	06
2 REVISÃO DA LITERATURA	07
2.1 Biodiesel	07
2.1.1 Definição	07
2.1.2 Impactos Sociais	08
2.1.3 Impactos Ambientais	09
2.1.4 Impactos econômicos	09
2.1.5 Histórico e Pró-Biodiesel no Brasil	11
2.2 Metodologias para produção de biodiesel	17
2.2.1 Esterificação por Catálise ácida	19
2.2.2 Transesterificação por Catálise básica	19
2.2.3 Transesterificação por Catálise heterogênea	19
2.2.4 Transesterificação por catálise enzimática	20
2.2.5 Transesterificação com metanol supercrítico	21
2.3 Transesterificação alcalina para a produção de biodiesel	22
2.3.1 Cinética e mecanismo do processo de transesterificação alcalina	22
2.3.2 Variáveis que afetam a reação de transesterificação alcalina	24
2.3.2.1 Presença de ácidos graxos livres e umidade	24
2.3.2.2 Tipo de álcool e razão molar de álcool/óleo utilizado	25
2.3.2.3 Tipo e concentração de catalisador	26
2.3.2.4 Tempo e temperatura de reação	29
2.3.2.5 Intensidade da agitação	29
2.4 Matérias-primas usadas na produção de biodiesel	30
2.4.1 Óleos e gorduras	30
2.4.1.1 Principais Oleaginosas no Brasil e no Mundo	32
2.4.1.2 Gordura animal como fonte de biodiesel	33
2.4.2 Álcool	35
2.4.2.1 Vantagens e desvantagens do uso do metanol	37
2.4.2.2 Vantagens e desvantagens do uso do etanol	38
2.5 Subprodutos e rejeitos da produção de biodiesel	38
2.6 Principais processos de produção industrial de biodiesel	39
2.7 Especificação do biodiesel	40
2.7.1 Aspecto	42
2.7.2 Massa	42

2.7.3 Viscosidade Cinemática	42
2.7.4 Ponto de fulgor	42
2.7.5 Água e sedimentos	42
2.7.6 Contaminação Total	42
2.7.7 Teor de ésteres	43
2.7.8 Resíduo de carbono	43
2.7.9 Cinzas sulfatadas	43
2.7.10 Enxofre total:	43
2.7.11 Metais: Grupo I (Na + K) e Grupo II (Ca + Mg):	43
2.7.12 Fósforo:	44
2.7.13 Corrosividade ao cobre:	44
2.7.14 Número de Cetano:	44
2.7.15 Ponto de entupimento de filtro a frio:	44
2.7.16 Índice de acidez:	45
2.7.17 Glicerina Total, Livre e Ligada (Mono, Di e Triacilgliceróis)	44
2.7.18 Metanol ou Etanol:	44
2.7.19 Índice de Iodo:	44
2.7.20 Estabilidade à oxidação	45
PARTE EXPERIMENTAL	46
3. PARTE EXPERIMENTAL	47
3.1 Matéria-Prima	48
3.2 Solventes e Reagentes	48
3.3 Caracterização da matéria-prima	48
3.3.1 Determinação do Índice de acidez (IA)	48
3.3.2 Determinação do índice de iodo (II)	49
3.3.3 Derivatização da Matéria-Prima	50
3.3.4 Análise Cromatográfica da Matéria-Prima	50
3.4 Processo de Produção de Biodiesel em Escala Laboratorial	52
3.4.1 Planejamento Experimental para a Obtenção do Biodiesel de Sebo Bovino	52
3.4.2 Produção do Biodiesel	54
3.4.2.1 Determinação do Índice de Acidez	55
3.4.2.2 Determinação do Índice de Iodo	55
3.4.2.3 Determinação do Ponto de Fulgor	55
3.4.2.4 Análise Cromatográfica do Biodiesel	55
3.4.3.4 Análise Cromatográfica do Resíduo de Metanol	56
3.5 Processo de Produção de Biodiesel em Escala Semi-Industrial	58
3.5.1 Estrutura e operação da Usina-Piloto	58
3.5.2 Otimização do Processo de Produção em Escala Semi-Industrial	64
3.5.3 Propriedades do Biodiesel em Escala Semi-Industrial	64
3.5.3.1 Determinação do Teor de sabões	65
3.5.3.2 Teor de Sódio e Potássio	65
3.5.3.3 Índice de Cetano	66
3.5.4 Testes em motores ciclo-Diesel	67
3.5.5 Planejamento de planta para produção industrial de biodiesel	68
APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	69
4. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	70
4.1 Caracterização das matérias primas	70
4.2 Processo de Produção do Biodiesel em Laboratório	74
4.2.1 Planejamento experimental para o sebo bovino	74
4.2.1.1 Resultado da Aplicação do Planejamento Experimental para o Óleo de Frango	75

4.2.2 Produção de Biodiesel em escala laboratorial	77
4.2.2.1 Caracterização do Biodiesel	77
4.3 Processo de produção do biodiesel em escala semi-industrial	79
4.3.1 Otimização do Processo de Produção do Biodiesel de sebo bovino	79
4.3.2 Propriedades do Biodiesel de sebo bovino	84
4.3.2.1 Densidade	87

continuação do índice geral

	pag.
4.3.2.2 Viscosidade cinemática	87
4.3.2.3 Ponto de Fulgor	89
4.3.2.4 Ponto de entupimento de filtro a frio (PEFF):	89
4.3.2.5 Faixa de destilação:	91
4.3.2.6 Índice de Cetano	92
4.3.3 Obtenção e Propriedades do Biodiesel de óleo de Frango	93
4.4 Monitoramento de Motores Ciclo Diesel com Uso de Misturas Biodiesel de Sebo e Diesel Mineral	97
4.4.1 Monitoramento do Caminhão	98
4.4.2 Monitoramento de automóvel	98
4.5. Planejamento de uma planta industrial de produção de biodiesel com capacidade diária de 20.000 litros	99
4.5.1 Detalhamento das etapas do processo de produção de biodiesel na planta proposta para produção industrial	101
CONCLUSÕES	110
5. CONCLUSÕES	111
5.1 Produção de biodiesel em escala laboratorial	111
5.1.1 Análise da matéria-prima	111
5.1.2 Planejamento experimental	111
5.1.3 Cromatografia gasosa	111
5.2 Produção de biodiesel em escala semi-industrial	112
5.2.1 Balanço de massa para o processo global	112
5.2.2 Total em ésteres e metanol	112
5.3 Teste do biodiesel produzido em motores automotivos ciclo-diesel	114
5.4 Proposta de planta industrial para a produção de biodiesel de sebo bovino	114
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	115
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	116
ATIVIDADES PROPOSTAS PARA CONTINUAÇÃO DO TRABALHO	125
7. ATIVIDADES PROPOSTAS PARA CONTINUAÇÃO DO TRABALHO	126
ANEXOS	127
8. ANEXO 1	128
8. ANEXO 2	129

ÍNDICE DE TABELAS

		Pág
Tab. I	Capacidade Autorizada de Plantas de Produção de Biodiesel	14
Tab. II	Produção Nacional de Biodiesel Puro - B100 (estimada em barris equivalentes de petróleo) no Brasil, no Rio Grande do Sul e no Pará	17
Tab. III	Composição típica de alguns óleos e gorduras, em ácidos graxos	31
Tab. IV	Características de algumas culturas de oleaginosas, e gordura animal com potencial de uso energético	33
Tab. V	Qualidade do biodiesel versus desempenho do motor	46
Tab. VI	Padrões dos ésteres metílicos de ácidos graxos utilizados na análise cromatográfica	51
Tab. VII	Matriz utilizada no planejamento fatorial 2 ³ usado para a produção de biodiesel com sebo bovino	53
Tab. VIII	Índice de acidez das amostras de sebo bovino e óleo de frango	70
Tab. IX	Composição qualitativa e quantitativa dos ésteres metílicos nas matérias primas estudadas	72
Tab. X	Resultados obtidos no planejamento experimental proposto, em termos de rendimento percentual em massa.	74
Tab. XI	Caracterização do biodiesel de sebo bovino e de óleo de frango segundo alguns ensaios presentes na norma 42 da ANP	77
Tab. XII	Composição qualitativa e quantitativa dos ésteres metílicos nas matérias primas estudadas e no biodiesel produzido	78
Tab. XIII	Balanço de Massa da Produção de Biodiesel de sebo e rendimentos obtidos.	80
Tab. XIV	Composição molecular do sebo bovino e seu respectivo biodiesel	82
Tab. XV	Balanço molar da produção de biodiesel de sebo nos experimentos da planta piloto	83
Tab. XVI	Propriedades do biodiesel obtidas no experimento 5 (Tabela XIII)	86
Tab. XVII	Composição molecular do óleo de frango e seu respectivo biodiesel	93
Tab. XVIII	Balanço de Massa da Produção de Biodiesel de óleo de frango e rendimentos obtidos	94
Tab. XIX	Balanço molar da produção de biodiesel de óleo de frango nos experimentos da planta piloto	95
Tab. XX	Principais propriedades do biodiesel de óleo de frango, comparados ao de sebo bovino e diesel	96
Tab. XXI	Tanques de armazenamento necessários para usina com capacidade de produção de 20.000L.dia ⁻¹ .	107
Tab. XXII	Escala de tempo em horas para funcionamento de uma usina de produção de biodiesel com capacidade de 20.000L.dia ⁻¹	108
Tab. XXIII	Produção e consumo mensal na planta de biodiesel KCR 20	109

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág	
Fig. 1	Matriz Energética Brasileira	15
Fig. 2	Projeção e consumo do mercado de biodiesel no Brasil	16
Fig. 3	Reação Global de transesterificação do Triacilglicerol	18
Fig. 4	Mecanismo de transesterificação por catalise básica de gorduras e óleos vegetais	23
Fig. 5	Reação de saponificação dos ácidos graxos dos ésteres alquílicos	28
Fig. 6	Reação do carbonato de potássio com álcool	28
Fig. 7	Fotografia do equipamento usado para a obtenção de biodiesel metílico a partir de sebo bovino, em escala laboratorial	54
Fig. 8	Esquema geral da usina-piloto, utilizada para a obtenção de biodiesel	59
Fig. 9	Detalhes dos reatores: (a) visão externa do reator principal; (b) visão interna do reator principal com detalhes; (c) visão interna do reator de metóxido	60
Fig. 10	Fotografias do reator da usina-piloto de biodiesel: (a) visão geral do reator/decantador; (b) detalhe dos visores do reator	61
Fig. 11	Fotos do reator de preparação do metóxido: (a) visão geral e (b) detalhe interno da porção superior onde é colocado o KOH	61
Fig. 12	Foto da visão geral da Usina de Biodiesel	62
Fig. 13	Foto do carro aquecido usado para transportar o sebo bovino	64
Fig. 14	Fotografia do caminhão bi-trem Iveco monitorado	68
Fig. 15	Cromatograma (GC/MS) do sebo bovino (a) e do óleo de frango (b).	71
Fig. 16	Distribuição quantitativa dos ésteres e do total de ésteres metílicos saturados e insaturados nas duas amostras.	73
Fig. 17	Fotografias de uma amostra (a) de sebo bovino e uma amostra (b) de óleo de frango.	76
Fig. 18	Etapas de purificação do biodiesel: (a) decantação biodiesel/glicerina, (b) separação biodiesel/glicerina e (c) separação biodiesel/água.	76
Fig. 19	Cromatograma (GC/MS) do biodiesel de sebo bovino (a) e do óleo de frango (a).	78
Fig. 20	Fluxograma de uma planta de biodiesel com capacidade de 20.000 Litros.dia ⁻¹	100
Fig. 21	Fluxograma da etapa:de purificação da matéria-prima	102
Fig. 22	Fluxograma da etapa de reação da matéria-prima	103
Fig. 23	Fluxograma da etapa de purificação do biodiesel	104
Fig. 24	Fluxograma das etapas de secagem e filtração do biodiesel	105
Fig. 25	Fluxograma da etapa de recuperação do metanol	106

RESUMO E ABSTRACT

RESUMO

Este trabalho tem como objetivo estudar o uso de um resíduo industrial que é a gordura animal para produção de biodiesel metílico usando catálise alcalina. Embora o sebo bovino não seja considerado como fonte renovável de energia, comparado com as oleaginosas, e sim um resíduo industrial, o mesmo desperta grande interesse dos produtores de biodiesel. Além destas vantagens, quando se faz uso de gordura de origem animal tem-se um aspecto ambiental a mais que é o aproveitamento de matérias-primas residuais como biocombustíveis que embora não sejam consideradas fontes renováveis, são resíduos que jogados na natureza se transformam em poluentes de grande demanda de oxigênio. O estudo foi inicialmente feito em laboratório e posteriormente construiu-se uma planta-piloto semi-industrial com capacidade de 800 L dia⁻¹ de biodiesel (com metanol e hidróxido de potássio), sendo o biodiesel aprovado dentro das normas da Resolução 42 da ANP. O biodiesel produzido na planta piloto foi testado em misturas biodiesel/diesel com percentual de 20 %, 30 % e 40 % em motores automotivos Ciclo Diesel (caminhão e automóvel), com resultados plenamente satisfatórios e em todas as estações do ano. Todos os experimentos e testes foram realizados também com óleo de frango, indicando que também esta gordura animal é passível de ser usada na produção de biodiesel, embora com uma conversão um pouco menor. Na terceira etapa deste trabalho elaborou-se uma proposta de planta industrial com capacidade de 20.000 L dia⁻¹, trabalhando com qualquer tipo de gordura, com modificações em vários parâmetros como recuperação de metanol, utilização de centrifuga para acelerar o processo de produção. Também pelos aspectos técnicos o biodiesel produzido atinge aos principais parâmetros de qualidade, com exceção de algumas propriedades, como ponto de entupimento de filtro a frio e viscosidade cinemática, os quais podem ser ajustados através da diluição do biodiesel em diesel petroquímico.

ABSTRACT

The goal of this work is the research in the use of an industrial waste (animal fat) in the biodiesel production with methanol and alkaline catalyst. Although the bovine fat is not considered as renewable source of energy, if compared to oleaginous ones, but an industrial residue, the interest in its use in the of biodiesel has increased in the last years. Besides these advantages, when it is made use of animal fat, an important environmental aspect is the use of a residual raw material as biofuel that, although it is not considered a renewable source, its use plays an important role in the reduction of pollution. The study initially was made in a laboratory scale and after this, it was constructed a semi industrial pilot-plant with a capacity of 800 L day⁻¹ of biodiesel (with methanol and potassium hydroxide), being also obtained a biodiesel that was approved according to the norms of the ANP Resolution 42. The produced biodiesel was tested in blends with 20%, 30% and 40% of biodiesel in mineral diesel were used in automotive motors (truck and car) with highly satisfactory results in any season. Similar tests were made with the chicken oil and these confirm the efficiency of the production process and the quality of the product, in spite the low mass yield. The third step was a theoretical proposal of an industrial plant of biodiesel production with a daily capacity of 20,000 liters, with few modifications in several parameters as the recovery of the excess of methanol and the utilization of a centrifuge in the separation of mixtures and for any kind of fat (also called flex). The results show that is economically feasible the production of biodiesel from animal fats, by using the alkaline methanolic route. Also by the technical aspects, the biodiesel arrives the main quality parameters of the Brazilian specification, except for the plugging point and the kinematic viscosity, which can be adjusted through the dilution in mineral diesel.

Capítulo 1 - INTRODUÇÃO

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos a procura por combustíveis renováveis tem aumentado muito, seja pelo crescente preço do petróleo ou pela preocupação com o meio ambiente, devido às mudanças climáticas induzidas normalmente pelo uso de combustíveis fósseis, tornando as fontes renováveis de energia extremamente importantes.

Neste contexto, o biodiesel assume um papel de destaque, principalmente no Brasil, apresentando vantagens econômicas, sociais e ambientais.

No Brasil, em termos econômicos, a vantagem da rota etílica em relação à metílica para a produção de biodiesel é a oferta do álcool etílico em todo território nacional, possibilitando com isso custos diferenciados de fretes para o abastecimento do etanol. Também com etanol tem-se um combustível ecológico correto, com ambas as fontes – álcool e óleo – sendo renováveis. Apesar disso, a produção de biodiesel com metanol é mais rápida (ocorre a separação da glicerina dos ésteres com maior facilidade) e com menor custo operacional. A utilização do metanol no processo de transesterificação reduz à metade o custo quando comparado ao processo com etanol.

O consumo atual de diesel no Brasil é de aproximadamente 40 bilhões de litros por ano, o potencial para o mercado de biodiesel é de 800 milhões de litros, tendo a capacidade para consumir 2 bilhões de litros anuais até 2013 [1]. Para o Brasil, além de reduzir a dependência em relação ao petróleo, a produção do biocombustível fortalece o agro negócio e cria um novo mercado para óleos vegetais e gorduras animais.

A substituição do diesel pelo biodiesel mostra-se interessante tanto sob o ponto de vista econômico como ecológico [1]. O papel do biodiesel é trazer benefícios nos campos econômico, social, ambiental e político, contribuindo ainda para a longevidade e eficiência dos motores ciclo-diesel, atendendo a mercados que requisitem um combustível mais limpo e seguro.

No campo ambiental, apesar do aumento da emissão dos compostos nitrogenados, o biodiesel proporciona a redução de poluentes como materiais

particulados, monóxido de carbono, hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (compostos cancerígenos) e óxidos de enxofre em relação ao diesel do petróleo.

O Brasil apresenta um grande potencial para uma nova alternativa energética no caso da substituição do diesel por biocombustíveis produzidos a partir de óleos vegetais e gorduras animais. A produção de óleos vegetais e o plantio da cana-de-açúcar é mais do que uma alternativa energética, é um caminho para a auto-sustentabilidade.

O grande destaque do Brasil na produção de biodiesel encontra-se na sua grande biodiversidade e produtividade de grãos que podem ser utilizados na fabricação de óleos vegetais (soja, mamona, pinhão-manso, girassol, canola, amendoim e outros). Isto se deve, em parte, à sua dimensão continental, localização em uma área tropical, pela existência de abundantes recursos hídricos (22 a 24% da água doce do planeta), além de imensas áreas desocupadas. Outro aspecto também a destacar é a pecuária brasileira que vem apresentando crescente expansão no abate chegando a 23 milhões de cabeças no ano de 2005 segundo dados do IBGE. [2] A avicultura e a suinocultura também desempenham papel estratégico na alimentação humana. No Brasil, bovinos garantem 52% do mercado, aves atendem 34% da demanda e suínos 15%, gerando com isso uma quantidade significativa de sebo de origem animal. [2]

Com pouco mais de 3% do território brasileiro, o Rio Grande do Sul abriga 6% da população, gera um PIB de 31 bilhões de dólares, é um dos maiores produtores de grãos, o segundo pólo comercial e, também, segundo pólo da indústria de transformação nacional. O setor agropecuário do Rio Grande do Sul é destaque nacional, com participação de 13,42% no total da produção. [3]

Pelotas e seus municípios vizinhos estão localizados em uma das regiões que congrega um grande número de pequenas propriedades, com destaque para a fruticultura e o fumo. A cidade teve a influência portuguesa e espanhola, e no setor de alimentação se sobressaiu em frigoríficos e indústrias de conservas. Na pecuária, pequenos pecuaristas e produtores rurais têm uma renda alternativa, através do engorde de animais para abate em frigoríficos de grande e pequeno porte situados na região. Também a criação e o abate de aves em municípios vizinhos, Canguçu e

Morro Redondo, onde se localizam os abatedouros. Na região são abatidas diariamente 21.000 aves, produzindo em média 10.000 L de gordura semanalmente[4].

Sendo a região sul também contemplada com inúmeros frigoríficos, os de porte médio dessa região chegam a abater 350 bovinos diariamente em temporada alta (vacas gordas) retirando de cada animal cerca de 25 L de sebo da desossa e abate juntos, ou seja, uma produção de 8.750 L diários, sem considerar que ainda tem-se curtumes, cuja gordura é material nobre para produção de biodiesel. Sob esse ponto de vista, o sebo é considerado um insumo residual de abatedouros, frigoríficos e curtumes. Embora o sebo bovino não seja considerado como fonte renovável de energia, comparado com as oleaginosas, e sim um resíduo industrial, o mesmo desperta grande interesse dos produtores de biodiesel. Uma das razões para o maior interesse no sebo e a produtividade em óleo (100%), o abastecimento sem concorrência, o baixo custo de produção, e o mais importante, a agregação de valor a um subproduto que sem um tratamento adequado poderá gerar grande poluição ambiental. Com estas considerações, o sebo bovino apresenta vantagens potenciais como: redução do uso de combustível fóssil, eventual redução de custos por tonelada de vapor produzida (dependendo da eficiência de combustão e dos preços/custos relativos dos combustíveis), redução da geração de SO₂ (sebo tem baixo teor de enxofre) e redução de riscos de poluição associados ao transporte de sebo, se este for consumido nas unidades produtivas que o geram. [5] Em relação às características de redução das emissões de dióxido de carbono (CO₂); emissões de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs); redução das emissões de material particulado e aumento nas emissões de óxidos de nitrogênio (NOx) e de monóxido de carbono (CO); o processo com biodiesel de sebo tem as mesmas características do biodiesel de óleos vegetais.

Mesmo com alguns aspectos negativos, como custo de certas matérias-primas e o nosso clima frio, é evidente a importância da pesquisa em produção e análise de biodiesel a partir de matérias-primas brasileiras, em especial da região de Pelotas, principalmente resíduos que geram poluição ambiental.

1.1 Objetivos deste trabalho

A partir das considerações apresentadas, foram delineados os seguintes objetivos para o presente trabalho:

- Desenvolver um processo de produção de biodiesel usando catálise alcalina e gordura animal (sebo bovino e gordura de frango) em laboratório;
- Dimensionar e construir uma planta piloto com capacidade de 800 litros/dia de biodiesel com as matérias primas de origem animal;
- Caracterizar o biodiesel produzido segundo as normas aprovadas na Resolução 42 pela ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis);
- Utilizar o biodiesel produzido em frota cativa, com monitoramento;
- Planejar uma planta de produção de biodiesel de gordura animal, em escala comercial (20.000 litros/dia) baseada na planta piloto construída.

Capítulo 2 - REVISÃO DA LITERATURA

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 BIODIESEL

2.1.1 Definição

De um modo geral, o biodiesel é considerado um combustível natural usado em motores ciclo-diesel (produzido através de fontes renováveis e atendendo às especificações da ANP – Agência Nacional do Petróleo). Uma definição mais ampla descreve o biodiesel como um combustível renovável derivado de óleos vegetais, como girassol, mamona, soja, babaçu e demais oleaginosas, ou de gorduras animais, usado em motores a ciclo-diesel, em qualquer concentração de mistura com o diesel. Tecnicamente é definido como um combustível composto de ésteres alquílicos de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de óleos vegetais ou de gorduras animais [6], designado B100 [7-9].

A Legislação Brasileira define o biodiesel [10] como biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores à combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustível de origem fóssil [8,11].

Segundo Meher e colaboradores [12] o biodiesel é denominado um biocombustível derivado da biomassa, renovável, biodegradável e ambientalmente correto, sucedâneo ao óleo diesel mineral, constituído de uma mistura de ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos, obtidos de uma reação de transesterificação de qualquer triacilglicerol, derivado de gordura animal ou vegetal [13], com um álcool de cadeia curta (metanol ou etanol). O biodiesel encontra-se registrado na Agência de Proteção Ambiental Americana – USA/EPA (*USA Environmental Protection Agency*) como combustível e como aditivo para combustível, podendo ser usado puro a 100% (B100), em mistura com o diesel de petróleo (BX, com X superior a 5 %), ou numa proporção de 1 a 5% como aditivo [1,8].

Biodiesel é um grande potencial para o uso como alternativa de abastecimento em motores de ciclo-diesel. Os biocombustíveis como são obtidos de fontes renováveis [14], não são tóxicos, são biodegradáveis, e livres de enxofre e materiais carcinogênicos. Como possui oxigênio na sua molécula, comparando com diesel de petróleo a sua queima ocorre de maneira mais limpa [15].

2.1.2 Impactos sociais

O grande mercado energético brasileiro e mundial poderá dar sustentação a um imenso programa de geração de emprego e renda a partir da produção do biodiesel. Estudos desenvolvidos pelos Ministérios do Desenvolvimento Agrário, da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, da Integração Nacional e das Cidades mostram que a cada 1% de substituição de óleo diesel por biodiesel, produzido com a participação da agricultura familiar, podem ser gerados cerca de 45 mil empregos no campo, com uma renda média anual de aproximadamente R\$ 4.900,00 por emprego. Admitindo-se que para cada emprego no campo são gerados 3 empregos na cidade, sendo então criados 180 mil empregos. Numa hipótese otimista de 6% de participação da agricultura familiar no mercado de biodiesel, seriam gerados mais de 1 milhão de empregos [16-18].

A produção de oleaginosas em lavouras familiares faz com que o biodiesel seja uma alternativa importante para a erradicação da miséria no país, pela possibilidade de ocupação de enormes contingentes de pessoas [1]. Na região semi-árida nordestina vivem mais de 2 milhões de famílias em péssimas condições de vida. A inclusão social e o desenvolvimento regional especialmente através da geração de emprego e renda, devem ser os orientadores básicos das ações direcionadas ao biodiesel, o que implica dizer que sua produção e consumo devem ser promovidos de forma descentralizada e não-excludente em termos de rotas tecnológicas e matérias-primas utilizadas [16-19].

O uso de gorduras animais residuais também tem implicação no campo, pois a atividade pecuária também gera importantes postos de trabalho assim como a criação de frangos de corte em granjas e sítios.

2.1.3 Impactos ambientais

Uma das vantagens associadas à utilização de biocombustíveis está relacionada à redução nas emissões de gases nocivos para o ambiente. Sendo o biodiesel uma fonte de energia renovável, os estudos efetuados [20-24] revelaram que a utilização do mesmo ou de misturas deste com o diesel fóssil apresentaram as seguintes características [1,13,22,24-26]:

- Redução das emissões de dióxido de carbono (CO₂);
- Redução das emissões de dióxido de enxofre (SO₂), uma vez que o biodiesel é um combustível que não contém enxofre;
- Reduções significativas nas emissões de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs);
- Aumento nas emissões de óxidos de nitrogênio (NO_x) e de monóxido de carbono (CO);
- Redução das emissões de material particulado.

Além destas características, quando se faz uso de gordura de origem animal tem-se um aspecto ambiental a mais que é o aproveitamento de matérias-primas residuais como biocombustíveis que embora não sejam consideradas fontes renováveis, são resíduos que jogados na natureza se transformam em poluentes de grande demanda de oxigênio. Estes poluentes causam a eutrofização em lagos e rios, causando a morte de peixes e reduzindo a capacidade de vida nestes corpos d'água. Estragos ambientais semelhantes podem ser causados em depósitos de lixo onde estes materiais podem ser jogados.

2.1.4 Impactos econômicos

O biodiesel pode ser um importante produto para exportação e para a independência energética nacional, associadas à geração de emprego e renda nas regiões mais carentes do Brasil [1]. Destaque-se que o Brasil importa, anualmente, cerca de 40 milhões de barris de óleo diesel, o que representa uma despesa na nossa balança de pagamentos de pelo menos 1,2 bilhões de dólares [16].

Considerando-se os vários setores da economia que sofrerão impactos positivos ou negativos com a implantação do biodiesel, cenários de produção, distribuição e uso devem ser estabelecidos. Um deles é a possibilidade de implantação de um sistema de mini-usinas produtoras de biodiesel, gerando mudanças na matriz energética nacional e em segmentos, como o agrícola e o industrial do próprio biodiesel [27,28].

Certamente haverá um distanciamento em termos de competitividade entre unidades produtoras de biodiesel de grande escala e as pequenas. Tributação, logística de transporte e distribuição são alguns fatores determinantes para essa situação. Dessa forma as pequenas produções devem ter mercado cativo seja para uso veicular, industrial ou para geração de eletricidade [27,29]. O público comprador do biodiesel produzido pelas micro e pequenas refinarias regionais são as Prefeituras, as distribuidoras de combustíveis, os fazendeiros, os usineiros, as indústrias, as cooperativas agrícolas, as transportadoras e as empresas de ônibus. O produtor poderá também ser exportador [28].

Os mini-sistemas para a produção de biodiesel são constituídos por uma unidade compacta para a conversão de óleos vegetais e gorduras animais em biodiesel, com a capacidade aproximada de 100 litros horários. Estes mini-sistemas, que tem sido denominado de “máquinas de biodiesel” já têm alguns produtores no Brasil [27].

As “máquinas de biodiesel” têm um peso aproximado de 4.000 kg e pode ser convenientemente transportada por um caminhão convencional. Consomem em média 18 kw de energia e 2000 litros diários de água [27].

O mercado dos sistemas veiculares precisa de um biodiesel qualificado e apresenta uma grande demanda. São volumes grandes para as regiões em torno dos centros urbanos, em todo o país [27,29].

O estudo do biodiesel para Investidores e o desenvolvimento industrial do Brasil vem ocorrendo de forma planejada e consistente em decorrência de uma política industrial dinâmica, com participação de todos os setores produtivos e laborais interessados em sua formulação. O perfil industrial muda significativamente, assim como sua ocupação territorial. Os investimentos programados em novas

plantas industriais apontam para um novo surto de industrialização, com a inclusão e a expansão. Os resultados são expressos no crescimento da economia Brasileira, com taxas superiores à média nacional nos últimos anos, na oferta de empregos, também com taxas superiores à do País, e na renda do trabalhador na indústria [29].

No caso do biodiesel, deve-se proporcionar atendimento nos níveis de processo industrial e tecnologia, formação de recursos humanos para o “chão-de-fábrica” e para a gestão profissional por meio de cursos, seminários, grupos de trabalho e assessoria e consultoria.

2.1.5 Histórico

O primeiro registro do uso de óleos vegetais como combustível alternativo em motores a combustão interna é de 1900, quando Rudolf Diesel testou um de seus experimentos (motores) com óleo vegetal de amendoim em uma exposição em Paris no corrente ano [30-32]. Entretanto, devido ao baixo custo do petróleo e a sua abundância, os combustíveis alternativos não tiveram avanço tecnológico ficando em desuso. Porém, os constantes aumentos do preço do petróleo, a crescente preocupação com o término dessas reservas e com a preservação do meio ambiente, fez com que a procura por fontes alternativas de energia se tornasse uma necessidade primordial no mundo inteiro [31,33,34]. Assim nas décadas de 30 e 40, os óleos vegetais foram usados em motores ciclo-diesel em situação de emergência [35,36]. Outro caminho foi a utilização de ésteres metílicos e etílicos obtidos pela transesterificação ou alcoólise de óleos [37,38] ou ainda, esterificação de ácidos graxos combinada com transesterificação de triacilgliceróis [39]. Além disso, a crise internacional do petróleo nas décadas de 70 a 90, juntamente com a crescente preocupação do fim dos recursos não renováveis e a conscientização mundial sobre a preservação do meio ambiente, fizeram com que surgisse um novo entusiasmo na procura de combustíveis renováveis [31,40,41].

No Brasil, a história não foi diferente. Durante a década de 40 foram feitas as primeiras tentativas do uso de óleos e gorduras em motores de combustão interna. Na verdade, existem muitos relatos de estudos sobre o uso de alguns óleos vegetais,

como: babaçu, coco, mamona e algodão [42], como também a produção de hidrocarbonetos por craqueamento termocatalítico [43]. Deve ser mencionada proibição da exportação do óleo de semente de algodão durante a Segunda Guerra Mundial (principal óleo vegetal produzido na época) para forçar uma queda do seu preço e o possível uso como combustível em trens. Este foi, provavelmente, o primeiro programa governamental a respeito do uso de biocombustíveis.

Conseqüentemente com a escassez do petróleo nas décadas de 70 e 80, o governo Federal Brasileiro criou um programa chamado PROALCOOL [44], o qual implementou e regulamentou o uso do etanol hidratado como combustível, sendo necessárias modificações em motores para o uso desse combustível. Por outro lado, o etanol anidro pode ser misturado à gasolina, como aditivo (alternativa aos aditivos à base de chumbo). Faz-se importante mencionar que desde 1980, a gasolina de petróleo usada no Brasil como combustível é uma mistura de álcool/gasolina. A mistura de etanol na gasolina começou com 5%, e foi sucessivamente aumentando durante as três décadas de PROALCOOL, e atualmente varia de 20 a 25%.

Durante a crise do petróleo mencionada acima, foi criado e elaborado pela Comissão Nacional de energia, através da Resolução nº. 007 de outubro de 1980 o projeto PRÓ-OLEO, com a finalidade de produzir óleos vegetais como carburentes. Foi previsto também a mistura de 30% de óleos vegetais ou derivados no diesel de petróleo em longo prazo. Neste período foi proposto como uma alternativa tecnológica a transesterificação de vários óleos vegetais. Infelizmente o programa foi deixado de lado em 1986 após a queda dos preços do petróleo na balança comercial internacional.

No final do século 20 o Governo Federal reiniciou a discussão sobre o uso do biodiesel, com vários estudos interministeriais associados a centros de pesquisas e universidades. No ano de 2002 a etanolise de óleos vegetais foi considerada como a rota principal para substituição do diesel de petróleo, programa chamado PRÓ-BIODIESEL.

Este programa foi apresentado pelo Ministério de Ciência e Tecnologia (MCT), Decreto nº. 702 datado em 30 de outubro de 2002. Segundo o Decreto, todo diesel consumido no Brasil será substituído por B5 (5% de biodiesel adicionado a 95% de

diesel) e assim sucessivamente durante 15 anos, quando teremos a substituição por B20 (20% de biodiesel adicionado ao diesel). Foi então sugerido o uso de ésteres etílicos de ácidos graxos [1]. Embora a rota etílica tenha limitações tecnológicas quando comparada com a rota metílica, foi a escolhida na época devido ao Brasil ser um grande produtor de etanol. A partir de novembro de 2002 começou a fase inicial do biodiesel como combustível puro, com a instalação no Estado do Mato Grosso (ECOMAT) da primeira indústria de biodiesel com uma produção de 1400 toneladas/mês de éster etílico de óleo de soja [45].

É importante destacar que o uso de biocombustíveis no Brasil não é só uma alternativa econômica e segura para combustíveis fósseis, mas também apresenta aspectos sociais e ambientais [30,33,46-48].

O Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB) do Governo Federal, que envolve diversos ministérios, *“objetiva a implementação de forma sustentável, tanto técnica, como economicamente, da produção e uso do Biodiesel, com enfoque na inclusão social e no desenvolvimento regional, via geração de emprego e renda”* [45,49,50]. A principal ação do Ministério da Ciência e Tecnologia no PNPB é o gerenciamento da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel (RBTB), criada e implementada em março de 2004 com o intuito de articular a pesquisa e desenvolvimento do processo de produção, de forma a identificar e eliminar os gargalos tecnológicos da área.

A capacidade autorizada de plantas de produção de biodiesel pode ser visualizada na **Tabela I** [51], de acordo com a ANP.

A ação mais importante do PNPB foi a introdução de biocombustíveis derivados de óleos e gorduras na matriz energética brasileira (**Figura 1**) [52] através da Lei 11097 de janeiro de 2005. Nesta lei o uso opcional de B2 foi previsto até início de 2008, a partir daí o B2 se tornou obrigatório. Entre 2008 e 2013 é possível usar misturas acima de 5 % de biodiesel sendo obrigatório o B5 a partir de 2013. Nesta resolução 26 parâmetros foram especificados para o biodiesel puro (B100).

Tabela I: Capacidade Autorizada de Plantas de Produção de Biodiesel

Empresa	Local	Capacidade Autorizada (m³/dia)
ADM	Rondonópolis / MT	565
AGROPALMA	Belém / PA	80
AGROSOJA	Sorriso / MT	80
AMBRA	Varginha / MG	2,4
ARAGUASSÚ	Porto Alegre do Norte / MT	100
BARRALCOOL	Barra do Bugres / MT	167
BERTIM	Lins / SP	333
BINATURAL	Formosa / GO	30
BIOCAMP	Campo Verde / MT	154
BIOCAPITAL	Charqueada / SP	824
BIOLIX	Rolândia / PR	30
BIOPAR	Nova Marilândia/MT	36
BIOPAR	Rolândia / PR	120
BIOVERDE	Taubaté/SP	267
BIOPETROSUL	Taubaté / SP	213
BRASIL ECODIESEL	Crateús / CE	360
BRASIL ECODIESEL	Floriano / PI	270
BRASIL ECODIESEL	Iraquara / BA	360
BRASIL ECODIESEL	Porto Nacional / TO	360
BRASIL ECODIESEL	Rosário do Sul / RS	360
BRASIL ECODIESEL	São Luis / MA	360
BSBIOS	Passo Fundo / RS	345
COMANCHE	Simões Filho/BA	335
CARAMURU	São Simão / GO	375
CLV	Colider / MT	75
COOAMI	Sorriso / MT	10
COOPERBIO	Lucas do Rio Verde / MT	10
DHAYMERS	Taboão da Serra / SP	26
FERTIBOM	Catanduva / SP	40
FIAGRIL	Lucas do Rio Verde / MT	410
FRIGOL	Lençóis Paulista / SP	40
FUSERMANN	Barbacena / MG	30
GRANOL	Anápolis / GO	407
GRANOL	Cachoeira do Sul/RS	409
GRANOL	Campinas / SP	300
IBR	Simões Filho / BA	65
INNOVATTI	Mairinque / SP	30
KGB	Sinop / MT	5
NUTEC	Fortaleza / CE	2
OLEOPLAN	Veranópolis / RS	327
OURO VERDE	Rolim de Moura / RO	17
PONTE DI FERRO	Taubaté / SP	90
PONTE DI FERRO	Rio de Janeiro / RJ	160
RENOBRÁS	Dom Aquino / MT	20
SOYMINAS	Cássia / MG	40
USIBIO	Sinop / MT	20

Fonte ref. 51

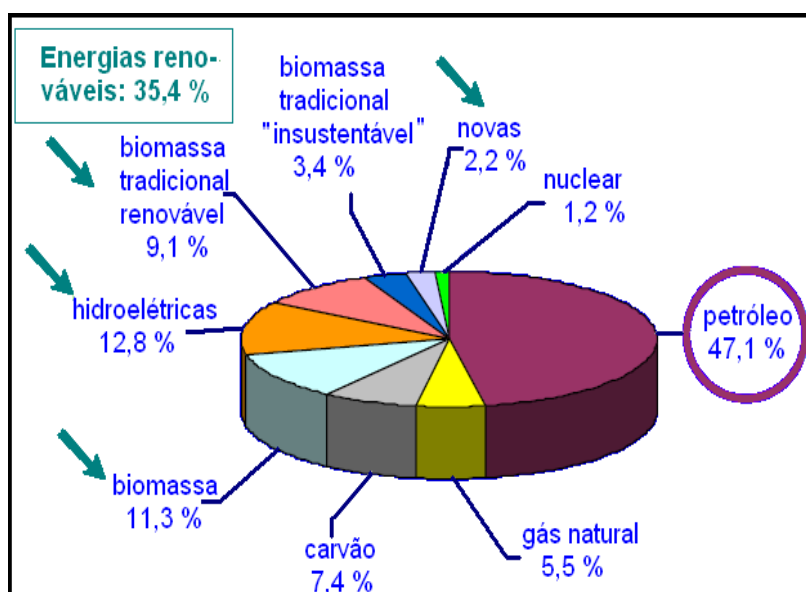


Figura 1: Matriz Energética Brasileira [fonte ref. 52]

Recentemente na resolução ANP 15, de julho de 2006, as especificações para diesel e mistura B2 foram revisadas e foram definidos apenas 8 parâmetros de controle de qualidade: estabilidade à oxidação, composição em ésteres, volatilidade, viscosidade, combustão, corrosão ao cobre, contaminantes e lubrificidade [1,52].

O consumo corrente de diesel no Brasil é de aproximadamente 40 bilhões de litros por ano e o mercado potencial para o biodiesel é de 2 bilhões de litros a partir de 2013 (**Figura 2**) [52].

O Governo Brasileiro está fortemente comprometido com o Programa nacional de Biodiesel, e este é um processo irreversível. Neste sentido, o uso do biodiesel no Brasil promoverá benefícios financeiros e ambientais para o país, especialmente diminuindo a dependência em relação à importação de petro-diesel e incrementando o segmento econômico agrícola.

Um dos principais objetivos do PND é promover o desenvolvimento social e regional das áreas menos desenvolvidas, como o semi-árido nordestino. De fato, a política governamental tende a promover a inclusão social através da agricultura familiar como participante da produção de biodiesel. Apesar de subvenção federal fiscal e financeira, não é certo que a agricultura familiar possa competir com agroindústria para assegurar o fornecimento de matérias-primas para a produção de

biodiesel. Provavelmente, mais que subvenção, o governo deverá promover a ajuda técnica e social a essas agriculturas com o objetivo de organizar seu agro-negócio e torná-lo competitivo como fornecedores de insumos para a produção de biodiesel [11].

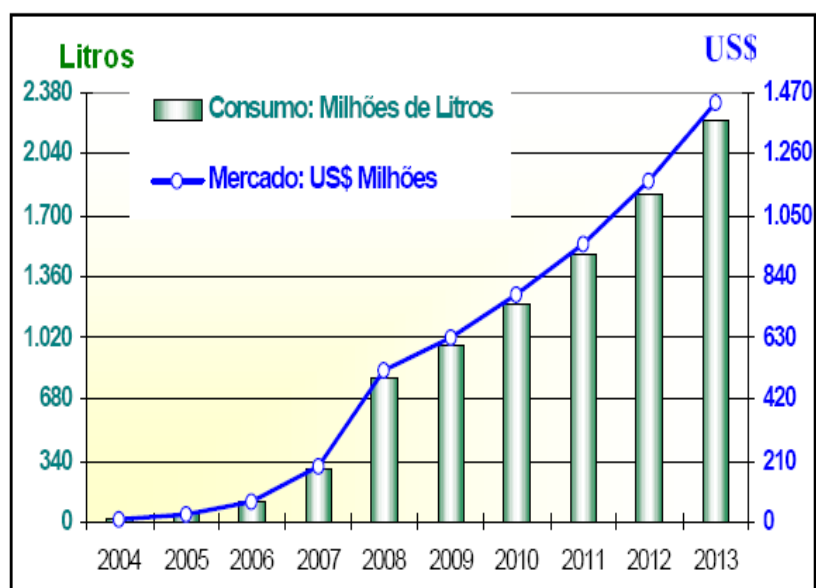


Figura 2: Projeção e consumo do mercado de biodiesel no Brasil [fonte 52]

A **Tabela II** apresenta a Produção Nacional de Biodiesel Puro - B100 nos anos de 2005 a 2007, para o país como um todo, para o Rio grande do Sul e para o estado do Pará, segundo dados do Ministério de Minas e Energia [53]. Percebe-se um crescimento vertiginoso de 2005 a 2007, acompanhando o ritmo de implantação de usinas de médio e grande porte. A análise dos dados permite identificar claramente a natureza das usinas implantadas nos dois estados tomados como exemplo. No Pará predominam pequenas usinas enquanto as instaladas no Rio Grande do Sul, em menor número, são de maior porte, concordando com os dados apresentados na **Tabela I**.

Tabela II: Produção Nacional de Biodiesel Puro - B100 (estimada em barris equivalentes de petróleo) no Brasil, no Rio Grande do Sul e no Pará

	Brasil			Rio Grande do Sul			Pará		
	2005	2006	2007	2005	2006	2007	2005	2006	2007
Janeiro	-	6.822	108.538	-	-	-	-	1.651	3.553
Fevereiro	-	6.618	107.421	-	-	-	-	1.720	3.481
Março	49	10.942	143.608	-	-	-	-	1.734	3.467
Abril	83	11.327	119.095	-	-	-	83	2.372	3.059
Mai	163	16.352	164.974	-	-	-	89	2.200	2.205
Junho	145	41.175	172.290	-	-	-	137	2.047	1.786
Julho	46	21.131	169.501	-	-	8.961	-	1.733	2.398
Agosto	362	32.365	275.116	-	-	42.562	164	1.901	2.018
Setembro	13	42.729	286.193	-	-	50.876	-	-	450
Outubro	215	54.441	340.664	-	-	55.203	128	-	815
Novembro	1.785	101.662	347.347	-	-	70.391	1.531	-	5
Dezembro	1.809	92.185		-	-		1.106	-	
Total do Ano	4.670	437.749	2.234.746	-	-	227.992	3.238	15.358	23.239

Fonte: ANP/SRP, conforme a Portaria ANP n.º 54/01 [ref. 53].

2.2 Metodologias para produção de biodiesel

Gorduras animais e óleos vegetais são substâncias promissoras como biocombustíveis, têm propriedades comparáveis com o diesel e podem ser usados em máquina de ignição por compressão sem qualquer modificação. Um dos fatores limitantes ao uso de óleos vegetais e gorduras de animais como combustível em motores diesel, a tendência desses é que solidifique a temperaturas baixas, como no inverno do sul do país. [54]

Os óleos vegetais e gorduras animais contêm, além dos triacilgliceróis, ácidos graxos livres, fosfolipídios, esteróis, água, odores e outras impurezas. Estes compostos conferem propriedades especiais a esta matéria prima, que impede o seu uso diretamente como combustível [24]. Estes problemas podem ser superados com leves modificações químicas, uma dessas é a transesterificação do óleo bruto [12], chamada também de alcoólise.

A reação de produção de biodiesel forma ésteres alquílicos e glicerol [15,55], sendo que a camada de glicerol é mais densa que os ésteres e se deposita no fundo do recipiente da reação [12]. O processo se baseia na reação estequiométrica do

alquil glicerol com álcool em presença de um catalisador. Vários trabalhos discutem este processo [7,12,15,33,56-60]

Na literatura, alguns processos de produção de biodiesel são descritos tais como a transesterificação alcalina, esterificação ácida e outros processos [12,15,30,33,61-64]. O processo global de transesterificação de óleos vegetais e gorduras é uma seqüência de três reações reversíveis e consecutivas, em que os mono e os diacilgliceróis são os intermediários (**Figura 3**) [55-57,59,65,66].

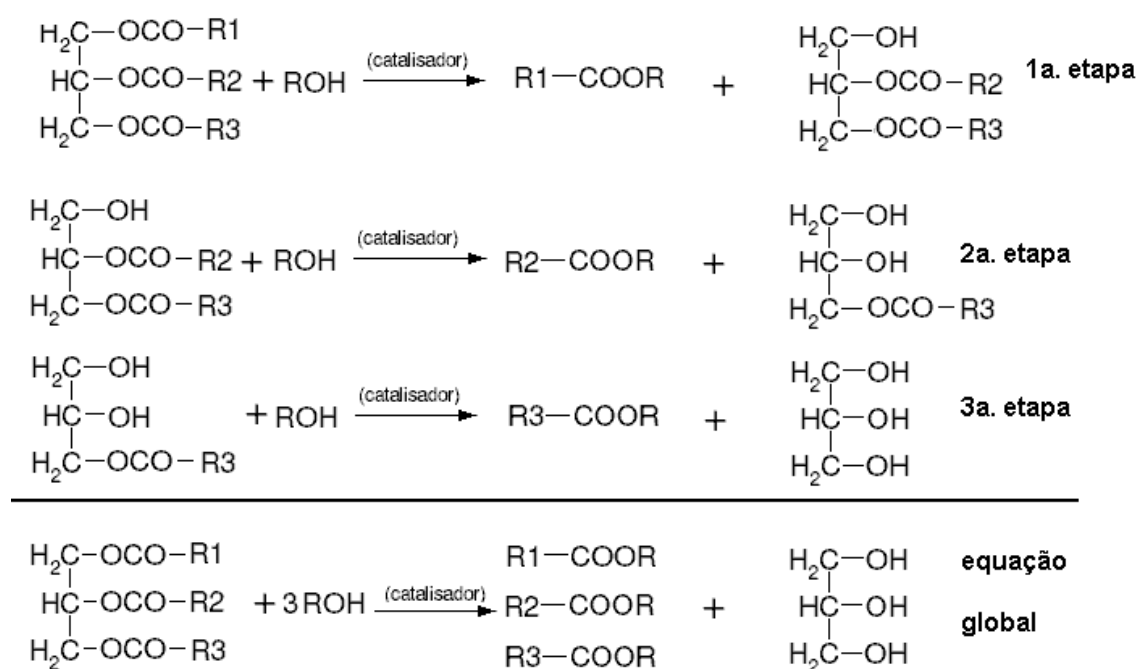


Figura 3: Reação Global de Transesterificação do Triacilglicerol

Álcoois tais como metanol, etanol, propanol ou butanol podem ser utilizados na transesterificação e os monoésteres são chamados respectivamente metil, etil, propil e butil ésteres [56,57,59,65,66].

Nesta reação são necessários 3 moles de álcool para cada mol de triacilglicerol. Na prática, utiliza-se um excesso de álcool de modo a aumentar o rendimento em ésteres (deslocando a reação para o lado dos produtos) e permitir a separação do glicerol formado. Na maioria dos casos, utiliza-se um catalisador, como por exemplo, NaOH ou KOH [67], de forma a acelerar a reação [13,15,57,68]. A

catálise utilizada para transesterificação dos triacilgliceróis pode ser ácida, básica, heterogênea ou enzimática.

2.2.1 Esterificação por catálise ácida

No processo de catálise ácida, a esterificação é catalisada por um ácido, preferencialmente os ácidos sulfônico ou sulfúrico. O rendimento obtido é muito elevado (99%), mas a reação é lenta, sendo necessárias temperaturas elevadas (acima dos 100°C) e mais de 3 horas para alcançar o referido rendimento [61,69-71]. Além disso, é necessário usar um grande excesso de álcool para garantir a reação. A catálise ácida é satisfatória para óleos com alto teor de ácidos graxos livres e água. Neste caso o processo é de esterificação dos ácidos livres e não transesterificação do triacilglicerol.

2.2.2 Transesterificação por catálise básica

A produção de biodiesel por catalise básica usando a rota metílica é mais atrativa sob o ponto de vista industrial, por ser mais rápida e econômica do que as demais. Os catalisadores alcalinos são menos corrosivos que os catalisadores ácidos [58,68,69] e os mais usados são os hidróxidos de potássio (KOH) e o hidróxido de sódio (NaOH). No Brasil, o KOH é mais caro do que o NaOH, entretanto tem a vantagem de menor formação de sabão. [13,30,61,64].

O processo de catálise alcalina foi escolhido para o presente trabalho e sua discussão será objeto de um item à parte (**item 2.3**).

2.2.3 Transesterificação por catálise heterogênea

Alguns óleos e algumas gorduras, que podem ser utilizados como matérias-primas para a produção de biodiesel, têm altos teores de ácidos graxos livres. A presença de ácidos graxos livres dificulta a síntese do biodiesel via catálise básica homogênea [14]. Nesse sentido, os catalisadores heterogêneos ácidos, que promovam simultaneamente reações de alcoólise de triacilgliceróis e de esterificação

dos ácidos graxos livres, apresentam-se como substitutos promissores dos catalisadores homogêneos básicos [72].

Além disso, tais catalisadores apresentam as vantagens inerentes à catálise heterogênea, como reduzir significativamente o número de etapas de purificação dos produtos, bem como a possibilidade de serem reutilizados e viabilizar a produção do biocombustível por processo contínuo com reatores de leito fixo [72].

Schuchardt e colaboradores [66,67] pesquisaram uma família de bases não-iônicas, as guanidinas, inicialmente usadas para catálise homogênea e que, posteriormente, foram heterogeneizadas e utilizadas em reatores contínuos.

Atualmente esse grupo desenvolve catalisadores heterogêneos ácidos, como, por exemplo, zircônia sulfatada sintetizada por um método que não utiliza solvente [73]. Além disso, o grupo tem depositada uma patente [74] que descreve a preparação e utilização de uma série de catalisadores ácidos heterogêneos baseados em fósforo e metais trivalentes.

Outros sistemas catalíticos [13-15,31,33,75-78] também têm sido desenvolvidos para a transesterificação de óleos vegetais.

2.2.4 Transesterificação por catálise enzimática

A catálise enzimática permite a recuperação simples do glicerol, a transesterificação de triacilgliceróis com alto conteúdo de ácidos graxos, a esterificação total dos ácidos graxos livres, e o uso de condições brandas no processo, com rendimentos de no mínimo 90%, tornando-se uma alternativa comercialmente rentável [12,57,61,79,80].

Neste tipo de catálise não ocorrem reações colaterais de formação de subprodutos, o que reduz gastos com a posterior purificação. Algumas enzimas necessitam de co-fatores: íons metálicos ou compostos orgânicos (coenzimas). Esses co-fatores irão influenciar na atividade do catalisador biológico [57].

As vantagens deste processo são: inexistência de rejeito aquoso alcalino, menor produção de outros contaminantes, maior seletividade e bons rendimentos, que motivam a realização de pesquisas que visam diminuir a principal desvantagem

da metodologia que é o alto custo das enzimas puras. O custo elevado dos processos de extração e purificação das macromoléculas e sua instabilidade em solução representam um obstáculo à recuperação do biocatalisador após sua utilização [57].

Uma desvantagem comum ao uso de processos enzimáticos é o elevado custo. A imobilização de enzimas permite a re-utilização de uma mesma enzima mais de uma vez, barateando o processo. No caso de biocatálise em meios não aquosos, a imobilização também resulta em melhoria na atividade da enzima. Assim, muitos processos de transesterificação empregando lipases imobilizadas têm sido desenvolvidos [81-84].

2.2.5 Transesterificação com metanol supercrítico

A transesterificação com metanol supercrítico tem sido considerada muito efetiva, produzindo uma alta, conversão de 60 -90% em apenas 1 min [15] e mais de 95%, em 4 minutos. As melhores condições para a reação são: temperatura de 350°C, pressão de 30 Mpa e razão entre metanol e óleo de 42:1 para 240 segundos [85,86]. O tratamento supercrítico de lipídios com o solvente adequado como o metanol, depende da relação entre temperatura, pressão e propriedades termofísicas tais como constante dielétrica, viscosidade, massa específica e polaridade [85,86].

Este processo hoje se torna atraente por superar problemas como o desperdício de óleo/gordura rico em ácidos graxos livres e também o problema de utilização de água que muitas vezes favorece a formação de sabão. Visando a solução destes problemas, Imahara e colaboradores [87] desenvolveram um processo de produção de biodiesel em um único passo com metanol supercrítico, porém esse processo requer temperaturas elevadas e alta pressão, 350°C e 20 a 50 MPa.

He e colaboradores [88] desenvolveram um reator tubular em um sistema contínuo para transesterificação de óleo vegetal com metanol supercrítico. Concluíram que aumentando a proporção de metanol, a pressão e a temperatura de reação e o rendimento aumentam. Porém, reações colaterais envolvendo os ésteres insaturados acontecem quando a temperatura de reação for superior a 300°C,

resultando em perda de material. Também há um valor crítico de tempo de residência sob temperatura alta, acima do qual o rendimento diminui. A condição ótima de reação sob temperatura constante foi: 40:1 da relação de molar de álcool/óleo, 25 min de tempo de residência, 35 MPa e 310°C. Com o desenvolvimento do reator tubular foi possível fazer um aquecimento prévio no reagente chegando a um rendimento de ésteres metílicos de ácidos graxos de 96% [88].

2.3 Transesterificação alcalina para a produção de biodiesel

O processo de produção de biodiesel por catálise básica é mais rápido do que o processo de catálise ácida [58]. No Brasil o KOH é mais caro que o NaOH, fazendo com que esse último seja mais usado [13,30,61]. Este é o procedimento mais recomendado quando se tem óleos de baixa acidez (menos de 2 % de ácidos graxos livres). Se os óleos e gorduras tiverem quantidade de ácidos graxos livres acima de 2%, é recomendado um pré-tratamento ácido (esterificação rápida) com álcool e ácido sulfúrico, seguido de uma transesterificação básica normal [57].

2.3.1 Cinética e mecanismo do processo de transesterificação alcalina

A transesterificação é em geral um termo usado para descrever a importante classe de reações orgânicas nas quais um triacilglicerol reage com álcool em meio catalítico e, por rearranjo, se transforma em éster e glicerol [12]. Este processo é também chamado de alcoólise [89].

A alcoólise é uma reação em equilíbrio e a transformação ocorre com a mistura dos reagentes. Portanto, a presença de um catalisador (uma base ou um ácido forte) e álcool em excesso [15] acelera consideravelmente a reação de formação do éster [15,33]. O processo global é uma seqüência de três reações consecutivas e reversíveis [62], nas quais, os mono- e diacilgliceróis são formados como intermediários de reação, conforme mostrado anteriormente (**Figura 3**).

A aplicabilidade da transesterificação alcalina não é restrita a escala laboratorial, vários processos industriais utilizam esta reação para produzir diferentes

tipos de compostos [89]. O mecanismo de transesterificação com catálise básica de óleos vegetais e gorduras animais é mostrado na **Figura 4**.

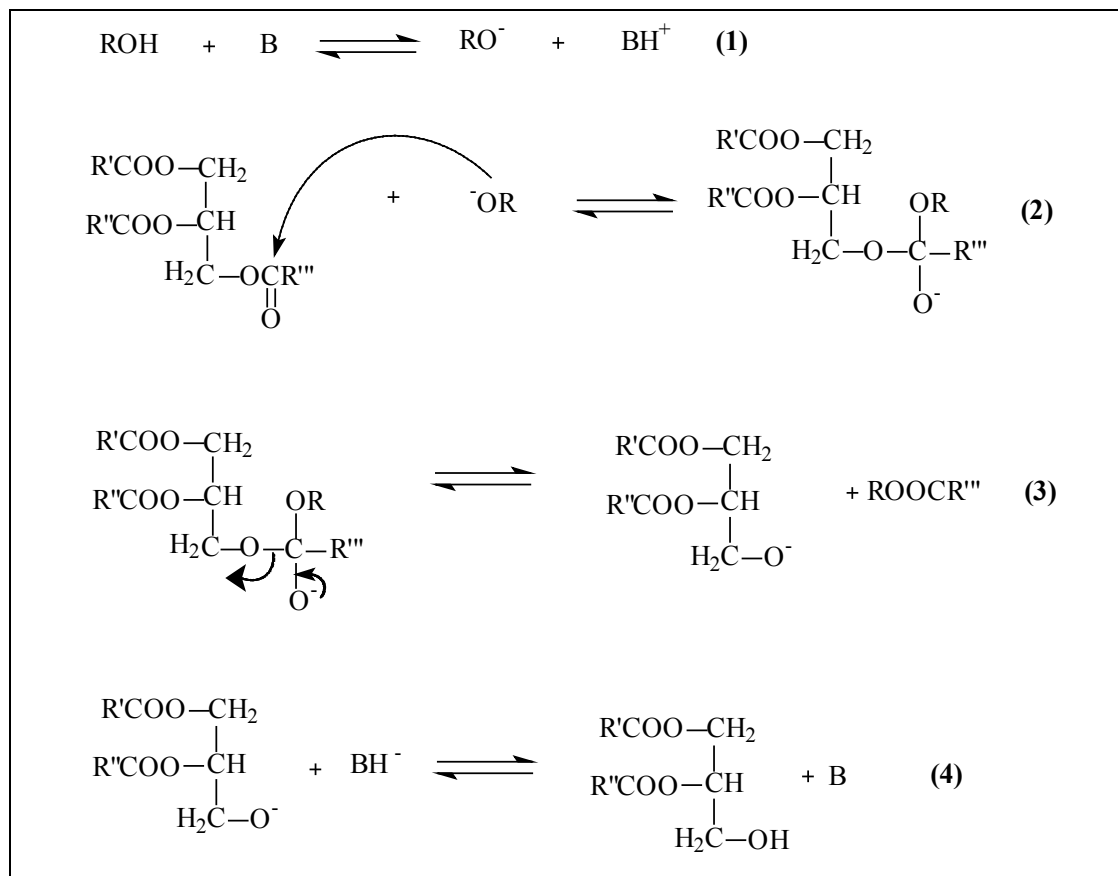


Figura 4: Mecanismo de transesterificação por catalise básica de gorduras e óleos vegetais [62,90,91]

O primeiro passo (**reação 1**) é a reação do catalisador básico com o álcool, produzindo um alcóxido e o catalisador protonado. O ataque nucleofílico do alcóxido ao grupo carbonila do triglicerídeo, produz um carbono tetraédrico intermediário (**reação 2**) [12,90,91] formado pelo éster alquílico e o ânion correspondente do diglicerídeo (reação 3). O diacilglicerol é desprotonado pelo catalisador, regenerando assim as espécies ativas (**reação 4**), que poderão então reagir com a segunda molécula de álcool, iniciando outro ciclo catalítico. Diacilglicerol e monoacilglicerol são convertidos pelo mesmo mecanismo na mistura de ésteres alquílicos e glicerol.

2.3.2 Variáveis que afetam a reação de transesterificação alcalina

A Transesterificação dos óleos ou gorduras pode ser afetada por vários fatores, os mais importantes são: presença de ácidos graxos livres, umidade, tipo de álcool utilizado, razão molar de álcool/óleo [54], concentração e tipo de catalisador [54], tempo e temperatura de reação [54] e, principalmente, a intensidade da agitação [6,15,58], que interfere na viscosidade desses óleos [15].

2.3.2.1 Presença de ácidos graxos livres e umidade

O teor de ácidos graxos livres e a umidade são parâmetros importantes para determinar a viabilidade do processo de transesterificação de óleos vegetais e principalmente de gorduras animais, uma vez que estas são resíduos de processamento de alimentos, ou qualquer outro tipo de matéria-prima apropriada para transesterificação básica. Para produzir uma reação catalisada por base, o teor de ácidos graxos livres precisa estar abaixo de 3%. Quanto mais alta a acidez da matéria-prima, menor é a eficiência de conversão. Ambos, excesso e insuficiência de catalisador podem causar a formação de sabões [92].

Ma e colaboradores [58] estudaram a transesterificação do sebo bovino, catalisado por NaOH com presença de ácidos graxos livres (AGL) e água. Observaram que, a presença de ácidos graxos livres (adicionados ou pré-existent) e água reduzem sensivelmente o rendimento do processo de esterificação alcalina. Quando sebo ou óleo vegetal for utilizado para produção de biodiesel e tiverem um alto teor de ácidos graxos livres, os mesmos podem ser purificados por saponificação, usando uma solução de NaOH para remover os ácidos graxos livres. O processo de catálise ácida também pode ser usado para esterificação prévia destes ácidos.

A adição de catalisador em grande quantidade pode compensar uma acidez alta, por outro lado, pode formar sabões resultando em um aumento na viscosidade ou a formação de géis, que interferem na reação e na separação do glicerol [93].

Quando as condições da reação não satisfizerem as exigências anteriores, os rendimentos de ésteres são reduzidos.

Turck e colaboradores [94] investigaram as influências negativas na transesterificação via catalise básica de triacilgliceróis com quantidades significativas de ácidos graxos livres. Os mesmos reagiram com o catalisador elevando a quantidade de sabões. Como resultado, uma parte do catalisador foi neutralizada, e como consequência ocorreu a diminuição de catalisador disponível para a transesterificação.

A quantidade mínima de catalisador, relativa a 1000 g do óleo a ser processado, requerida para este processo deve ser calculada como uma função do índice de acidez e da massa de molar média do óleo/gordura.

2.3.2.2 Tipo de álcool e razão molar de álcool/óleo utilizado

A razão molar de álcool/óleo é uma das mais importantes variáveis que afetam o rendimento de ésteres na reação de transesterificação. Uma razão estequiométrica de três moles de álcool para um mol de triacilglicerol é requerida para um rendimento de três moles de ésteres de ácidos graxos e um mol de glicerol. Porém, a transesterificação é uma reação em equilíbrio, que exige um excesso de álcool para direcionar a reação na formação de ésteres. Para uma máxima conversão de ésteres, a relação molar deve ser maior ou igual a 6:1. [12].

A relação molar não interfere no índice de acidez, no índice de peróxido, no teor de sabões e no índice de iodo dos ésteres metílicos produzidos. Porém uma razão molar alta de álcool/óleo interfere na separação da glicerina, pois ocorre um aumento na solubilidade. Quando a glicerina permanece em solução, favorece o equilíbrio da reação para esquerda, diminuindo então o rendimento dos ésteres [95].

Encinar e colaboradores [60] estudaram as relações molares entre 3:1 e 15:1 transesterificando o óleo de *Cynara cardunculus* com etanol, observando um aumento no rendimento de ésteres com o aumento da razão molar até um valor de 12:1. Os melhores resultados apresentados foram entre 9:1 e 12:1. Para razões abaixo de 6:1, a reação ficou incompleta.

Para razão molar de 15:1, a separação da glicerina se tornou difícil e o rendimento aparente dos ésteres diminuiu devido à parte do glicerol permanecer na fase do biodiesel. Portanto uma razão de 9:1 mostrou ser a mais apropriada para a reação.

A produção de ésteres etílicos via catálise básica torna-se mais difícil comparada com a produção de ésteres metílicos, pela formação de emulsão estável indesejadas durante a etanólise. Metanol e etanol são imiscíveis em triglicerídios à temperatura ambiente, sendo as reações normalmente agitadas mecanicamente para aumentar a transferência de massa, formando emulsões durante a reação. Porém nas metanólises, estas emulsões formam facilmente, duas camadas, uma inferior (glicerol) e outra superior rica em ésteres, e na etanólise elas são mais estáveis e severas dificultando a separação e purificação dos ésteres [96]. As emulsões são em parte causadas pela formação de intermediários mono e diacilgliceróis, os quais possuem grupos hidroxilas e cadeias de hidrocarbonetos não polares, sendo agentes superficiais fortemente reativos quando em concentrações elevadas impedindo a transferência de massa esperada de acordo com a cinética da reação homogênea. O grupo não polar, que é maior no etanol em relação ao metanol é o suposto fator crítico que estabiliza as emulsões [12].

2.3.2.3 Tipo e concentração de catalisador

A transesterificação via catálise básica de um triacilglicerol, ocorre mais rapidamente que a catalisada por um ácido [93,97]; por esta razão e pelo fato dos catalisadores alcalinos serem menos corrosivos que os ácidos, os básicos são mais usados em processos industriais. Os catalisadores mais utilizados são os alcoóxidos [93,97,98], hidróxidos [99-103] e carbonatos [62,104-106] de sódio e potássio.

Os alcoóxidos alcalinos (como CH_3ONa para metanólises) são os catalisadores mais reativos, visto que apresentam rendimentos elevados (>98%) em um pequeno tempo de reação (30 min), mesmo em concentrações molares baixas ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) [104].

A maior eficiência do catalisador NaOCH_3 em relação ao NaOH é descrita por Freedman e colaboradores [97] que obtiveram uma conversão semelhante de

óleo com concentrações de 1% de NaOH e 0,5% de NaOCH₃. Enquanto que no trabalho desenvolvido por Ma e colaboradores [58], o NaOH apresentou melhor rendimento em éster que o NaOCH₃ na transesterificação de sebo bovino. Vicente e colaboradores [91] relataram bons rendimentos obtidos com catalisador metóxido, mas a taxa de conversão mais alta foi obtida com NaOH e a mais baixa com KOCH₃ a 65°C, em uma razão de metanol/óleo de 6:1 e uma concentração de catalisador de 1%. Devido à diferença de pesos moleculares das substâncias, a quantidade de metóxido necessária por mol de triacilglicerol pode diferir para uma mesma concentração em peso, então uma avaliação da eficiência do catalisador pode ser feita com base na concentração molar e não na concentração em peso.

Hidróxidos de metais alcalinos (KOH e NaOH) são mais acessíveis em preço do que os respectivos alcoóxidos mas são menos reativos. Contudo eles são uma boa alternativa dando uma mesma conversão, desde que suas concentrações sejam aumentadas em 1 a 2%. Entretanto, se a mistura usada álcool/óleo tiver alguma umidade, ou mesmo um pouco de água, que é produzida pela reação do hidróxido com álcool, leva conseqüentemente a formação de sabão (**Figura 5**), que é indesejável reduzindo o rendimento de ésteres e dificultando a recuperação do glicerol devido a emulsões formadas [93].

Os catalisadores básicos podem ser utilizados tanto com álcool metílico como etílico. Kucek e colaboradores [107] estudaram a etanolise do óleo de soja refinado, através de um planejamento experimental de 2³, levando em consideração os seguintes fatores: razão molar de etanol/óleo (RM) de 6:1 e 12:1, concentrações de NaOH de 0,3 e 1% em relação a massa de óleo, e temperaturas de reação de 30 e 70°C.

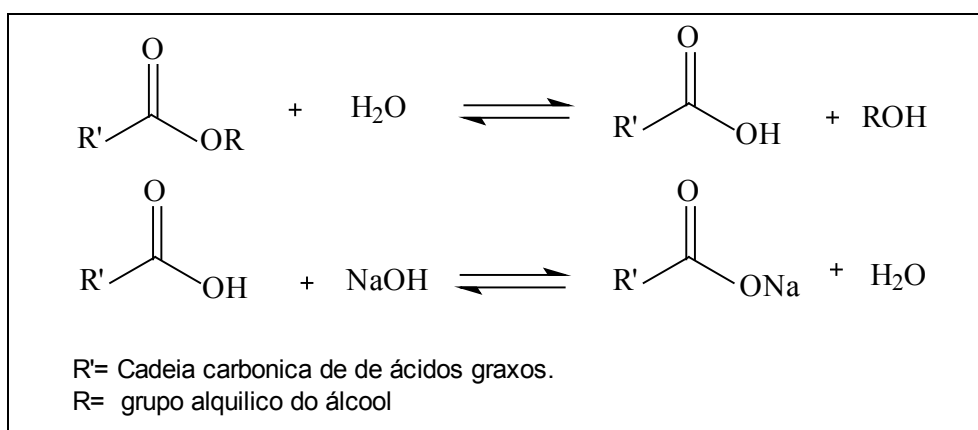


Figura 5: Reação de saponificação dos ácidos graxos dos ésteres alquílicos.

A razão molar etanol/óleo e a concentração de base (NaOH), tiveram uma influência praticamente equivalente no rendimento da reação, enquanto que a influência do aumento da temperatura de reação foi muito limitada. Mais altas concentrações de catalisadores conduziram a maiores perdas no rendimento devido à formação de sabões. Os ésteres etílicos tiveram rendimento de 97,2% quando foram obtidos a 70°C e uma RM 12:3 e 0,3% em peso de NaOH e KOH, sob as mesmas condições baixaram o rendimento de éster. De forma idêntica, obtiveram um rendimento máximo de 96%, com uma relação molar de 12:1 e sem influência da temperatura de reação. Somente foi alcançado um rendimento em éster além de 98%, quando depois de completada a etapa de etanólise, foi retirado o álcool por evaporação e a camada de glicerina e incluindo uma segunda etapa semelhante à primeira no processo [107].

Carbonato de potássio, usado em uma concentração de 2 ou 3 mols%, produz altos rendimentos de ésteres alquílicos de ácido graxos e reduz a formação de sabões [106]. Isto pode ser explicado pela formação de bicarbonato em lugar da água (**Figura 6**), que não se hidrolisa.

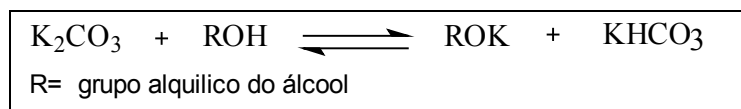


Figura 6: Reação do carbonato de potássio com álcool.

2.3.2.4 Tempo e temperatura de reação

A taxa de conversão aumenta com o aumento do tempo de reação. Freedman et al [93] transesterificaram os óleos de amendoim, semente de algodão, soja e girassol usando como condição de estudo a razão molar metanol/óleo, 6:1, 0,5% de metóxido de sódio como catalisador e 60°C. Foi observado, um rendimento aproximado de 80%, após 1 minuto para o óleo de soja e girassol. Após 1 hora obtiveram quase o mesmo rendimento para os quatro óleos (93-98%). Ma e colaboradores [108] estudaram o efeito do tempo de reação na transesterificação de sebo bovino com metanol. A reação se apresentava muito lenta durante o primeiro minuto devido à agitação e dispersão de metanol no sebo bovino. De 1 a 5 min, a reação se processou muito rapidamente. A máxima produção de ésteres metílicos de sebo bovino foi alcançada em um tempo de aproximadamente 15 min. Para a transesterificação do óleo refinado com metanol (6:1) e 1% de NaOH, a reação foi estudada em três temperaturas diferentes [108]. Após 6 min o rendimento de éster foi de 94, 87 e 64% para temperaturas de 60, 45 e 32°C, respectivamente. Após 1 h o rendimento para 60 e 45°C foi igual e ligeiramente menor para 32°C

2.3.2.5 Intensidade da agitação

A agitação é um dos fatores mais importante no processo de transesterificação. A agitação deve ser intensa, para poder transferir quantidades de massa de triglicerídios da fase do óleo para a interface com o metanol, pois a mistura da reação é heterogênea consistindo em duas fases, nesse caso quanto maior a agitação maior a transferência de massa [6].

Ma e colaboradores [108] acrescentaram NaOH-MeOH ao sebo bovino derretido em um reator, após um tempo de reação sem agitação, observaram que nada ocorreu, sugerindo a necessidade de agitação para a reação ter início.

2.4 Matérias-primas usadas na produção de biodiesel

2.4.1 Óleos e gorduras

A distinção entre gorduras e óleos está baseada nas suas propriedades físicas. Na temperatura ambiente, as gorduras são sólidas e os óleos são líquidos. Dois principais fatores determinam se um lipídio é uma gordura ou um óleo, o seu grau de insaturação e seu ponto de fusão. Assim, um lipídio contendo alto grau de ácidos graxos saturados será sólido em temperatura ambiente, com moderado grau de insaturação pode tornar-se sólido no refrigerador, enquanto que uma alta insaturação possibilita-lhe permanecer líquido no congelador [109-111].

O ponto de fusão dos ácidos graxos, que constituem os óleos e gorduras, é uma importante característica a ser avaliada, pois seus respectivos ésteres apresentam propriedades de fusão semelhantes. O desempenho dos ésteres de ácidos graxos, como biocombustíveis, sofre forte influência do ponto de fusão, especialmente em regiões onde se registram baixas temperaturas. Outro aspecto a ser considerado na caracterização de óleos e gorduras, é o índice de saponificação, através do qual é possível estimar o peso molecular da gordura, parâmetro que pode ser utilizado em cálculos de rendimento de reações [110,111]. A **Tabela III** apresenta a composição típica de alguns óleos e gorduras, em termos de ácidos graxos [112].

A produção de biodiesel de origem animal, resíduo industrial de baixo valor agregado, é um processo complexo, devido às características da matéria-prima (em especial o índice de acidez). Como este resíduo pode ser formado por misturas de diferentes gorduras e com diferentes tempos de armazenamento, a consequência pode ser um elevado teor de ácidos graxos livres. Ainda precisa ser considerado o fato de que o sebo é formado basicamente por ácidos graxos de cadeia saturada o que leva à solidificação em baixas temperaturas. Quando o teor de acidez se torna elevado, o processo de formação do biodiesel muitas vezes precisa ser realizado em duas fases: (i) esterificação inicial dos ácidos graxos livres usando catalisadores ácidos e (ii) transesterificação adicional dos triacilgliceróis usando um catalisador alcalino.

Tabela III: Composição típica de alguns óleos e gorduras, em ácidos graxos. [113]

	Composição em ácidos graxos (% m/m) (*)									
	C12:0	C14:0	C16:0	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3	C20:0	C22:0	C24:0
Amendoim	-	-	7 – 12	1,5 - 5	64 – 86	4 – 15	0,5 -1	< 1,5	2 - 4	1 - 2
Coco	41 – 46	18 – 21	9 – 12	2 - 4	5 – 9	0,5 – 3	tr	tr	tr	-
Colza	tr(**)	tr	2 – 4	1 - 2	52 – 66	17 – 25	8 - 11	0,5 - 1	0,5 -2,0	0,5
Girassol	tr	tr	5,5 – 8	2,5-6,5	14 – 34	55 – 73	< 0,4	< 0,5	0,5-1,0	< 0,5
Milho	tr	tr	9 – 12	1 - 3	25 – 35	40 – 60	< 1	< 0,5	< 0,5	< 0,5
Palma	tr	1 – 2	41 - 46	4 - 6,5	37 – 42	8 – 12	< 0,5	< 0,5	-	-
Semente de algodão	tr	0,5 - 2,0	21 - 27	2 - 3	14 – 21	45 – 58	< 0,2	< 0,5	tr	tr
Soja	-	< 0,5	8 – 12	3 - 5	18 – 25	49 – 57	6 - 11	< 0,5	tr	-
Banha suína	< 0,5	< 1,5	24 - 30	12 - 18	36 – 52	10 – 12	< 1	< 0,5	-	-
Sebo bovino	-	2 – 4	23 - 29	20 - 35	26 – 45	2 – 6	< 1	< 0,5		-
Gordura de frango	-	0,7	23,6	6,1	37	21,9	1,4	tr	-	-

(*) Designação dos ácidos graxos: láurico (C12:0), mirístico (C14:0), palmítico (C16:0), esteárico (C18:0), ácido oleico (18:1), ácido linoleico (18:2), ácido linolênico (18:3), araquídico (C20:0), behênico (C22:0) e lignocérico (C24:0) (**) tr = traços

As gorduras animais apresentam em sua composição, como se pode observar na **Tabela III**, elevada quantidade de ácidos graxos saturados (C16:0, C18:0 principalmente), o que faz com que essa gordura se apresente no estado sólido à temperatura ambiente. Entretanto, comparando-se a gordura de frango com outras gorduras animais, encontra-se que a gordura de frango apresenta um alto grau de insaturação (C18:1 e C18:2), sendo classificada como óleo. Esta gordura se mantém no estado líquido e tem na sua composição percentual baixos teores de ácido esteárico (C18:0), ficando próxima da composição do óleo de soja [29, 114].

Os FAMES (termo usado para designar os ésteres metílicos de ácidos graxos, do inglês *fatty acid methyl esters*) de origem animal apresentam certas propriedades consideradas negativas para o biodiesel: devido à alta quantidade de ácidos graxos saturados (principalmente esteárico) o ponto de névoa e o ponto de entupimento do filtro a frio neste biocombustível é mais alto, em comparação com os FAMES de origem vegetal; assim tornando impossível o seu uso puro em climas frios. Por outro lado, os FAMES de origem animal também apresentam propriedades positivas. Eles são caracterizados pelo seu alto valor calorífico e número de cetanos em comparação com os FAMES de origem vegetal, além de aumentar a estabilidade à oxidação pela maior resistência à mesma [115].

2.4.1.1 Principais Oleaginosas no Brasil e no Mundo

Estudos divulgados pela *National Biodiesel Board*, dos Estados Unidos, afirmam que o Brasil tem condições de liderar a produção mundial de biodiesel, promovendo a substituição de 60% da demanda mundial de óleo diesel mineral. No Brasil são cultivadas diversas espécies oleaginosas que possuem potencial para serem utilizadas como matéria-prima na produção de biodiesel, tais como a soja [78], canola, amendoim, mamona, girassol [78], dendê e, mais recentemente, o pinhão manso. Ressaltando também o potencial brasileiro na pecuária de corte, na qual com o abate do gado bovino temos o sebo que liquefeito é um óleo como qualquer outro óleo [116].

Na **Tabela IV** são apresentadas algumas características da gordura animal e de algumas oleaginosas com potencial de uso para fins energéticos (produtividade, ciclo econômico e rendimento de óleo). Merecem destaque o dendê, o coco e o girassol em relação ao seu rendimento em óleo por hectare. Também merece ser

comentada a cultura da mamona, pela resistência à seca e a soja pelo seu plantio em abundância, destacando-se a gordura animal em seu conteúdo de óleo de 100% e independência da época de colheita.

Tabela IV: Características de algumas culturas de oleaginosas, e gordura animal com potencial de uso energético [117]

Espécie	Origem do óleo	Conteúdo de óleo(%)	*CME (anos)	Meses de colheita	Rendimento (ton. óleo/ha)
Gordura animal	-	100	-	-	-
Dendê	amêndoa	20,0	8	12	3,0 - 6,0
Abacate	fruto	7,0 - 35,0	7	12	1,3 - 1,5
Coco	fruto	55,0 – 60,0	7	12	1,3 – 1,9
Babaçu	amêndoa	66,0	7	12	0,1 – 0,3
Girassol	grão	38,0 -48,0	Anual	3	0,5 – 1,9
Colza/canola	grão	40,0 – 48,0	Anual	3	0,5 – 0,9
Mamona	grão	43,0 – 45,0	Anual	3	0,5 – 0,9
Amendoim	grão	40,0 – 43,0	Anual	3	0,6 – 0,8
Soja	grão	17,0	Anual	3	0,2 – 0,4
Algodão	grão	15,0	Anual	3	0,1 - 0,2

(*) CME: ciclo de máxima eficiência em anos

2.4.1.2 Gordura animal como fonte de biodiesel

As graxarias são unidades de processamento normalmente anexas aos matadouros ou frigoríficos, mas também podem ser autônomas. Elas utilizam subprodutos ou resíduos das operações de abate e de limpeza das carcaças e das vísceras, sangue, partes dos animais não comestíveis e aquelas condenadas pela inspeção sanitária.

Muitos resíduos de frigoríficos podem causar problemas ambientais graves se não forem gerenciados adequadamente. A maioria é altamente putrescível e pode, por exemplo, causar odores se não processada rapidamente nas graxarias anexas ou removida adequadamente das fontes geradoras no prazo máximo de um dia, para processamento adequado por terceiros.

O gerenciamento destes resíduos pode ser crítico, principalmente para pequenas empresas, que carecem de recursos e onde o processamento interno dos resíduos, não raro, é inviável [5].

Segundo nota da Revista ABCZ [118], o sebo de boi tornou-se a matéria-prima mais utilizada na indústria do gênero de limpeza. Quatrocentas e cinquenta mil toneladas de sebo de boi estão sendo direcionadas anualmente no Brasil só para atender à produção de dois itens básicos na limpeza da casa e na higiene pessoal, o sabão e o sabonete. Por mês, saem das indústrias no país quase 50 milhões de toneladas dos dois produtos. Nas multinacionais Gessy Lever e Colgate-Palmolive do Brasil, até as indústrias brasileiras responsáveis por marcas como o sabão Minuano, por exemplo, o sebo de boi é utilizado em larga escala.

As gorduras dos animais vivos usualmente são brancas ou sem cor e são quimicamente formadas de triacilgliceróis. A partir do momento do abate, naturalmente tem início a decomposição. Com a morte, a ação de enzimas e bactérias inicia mudanças na cor e no teor de ácidos graxos livres. Deste modo, o controle enzimático e bacteriológico antes do abate é fator essencial para obtenção de um sebo de qualidade [119,120].

O próximo passo importante para a preservação da qualidade do sebo está no uso de melhores e mais modernos processos para abate, separando a gordura da proteína sólida e da água contida nos materiais crus. Também tem grande importância a utilização de boas práticas no carregamento, estocagem e manuseio para minimizar ou eliminar a degradação da qualidade antes da utilização da gordura [119,120].

Logo, a seleção e controle de qualidade das gorduras utilizadas, o uso de modernos processos de abate juntamente com uma boa estocagem e processo de manuseio são as premissas para produzir e manter a qualidade do produto.

Com o início da produção do biodiesel, os investidores despertaram para o papel estratégico desta matéria-prima. Inicialmente pela questão da produtividade do óleo (100%), em segundo lugar pelo abastecimento sem concorrência e finalmente pelo fator fundamental para seu preço final que é seu custo de produção. Para exemplificar, 1 kg de sebo bovino se transforma em 1 quilograma de óleo, ao passo que 1 kg de soja se transforma em 170 g de óleo, restando ainda comparar custos de aquisição e sua variabilidade no tempo.

Considerando os problemas de abastecimento que vêm ocorrendo com algumas matérias-primas vegetais, a gordura animal – principalmente de bovinos e avinos – adquiriu significativa importância, inclusive pelo fato de os projetos industriais poderem estar acoplados a plantas industriais já existentes no abate de animais. Isto garantiria o abastecimento ao longo do ano, sem maiores preocupações com a procura e principalmente gasto com transporte em relação à matéria-prima, podendo gerar economia ao produtor de biodiesel [29]. Deve-se considerar, também, a agregação de valor a um subproduto que, sem um tratamento adequado, poderá gerar uma alta poluição ambiental. Portanto, o sebo bovino apresenta vantagens potenciais na produção de biodiesel, como:

- Redução do uso de combustível fóssil;
- Eventual redução de custos por tonelada de vapor produzida (dependendo das eficiências de combustão e dos preços/custos relativos dos combustíveis);
- Redução da geração de SO₂ (sebo tem baixo teor de enxofre);
- Redução de riscos de poluição associados ao transporte de sebo, se este é queimado nas unidades produtivas que o geram. [5]

2.4.2 Álcool

Somente álcoois simples, tais como metanol, etanol, propanol, butanol e álcool amílico, podem ser usados na transesterificação visando à produção de biodiesel [112,121].

A justificativa para o uso do metanol em lugar do etanol na transesterificação está nas razões econômicas e operacionais relacionadas ao processo [6]. O metanol é mais barato que o etanol, é isento de água, possui cadeia mais curta e maior polaridade o que facilita a separação entre os ésteres e a glicerina. O consumo de metanol para a transesterificação é 45% menor que o consumo de etanol. O tempo de reação para uma mesma taxa de conversão utilizando o metanol, é cerca da metade quando se utiliza o etanol. O consumo de vapor na rota metílica é 20% do consumo da rota etílica e a eletricidade consumida é menos da metade. O volume de equipamentos de processos da planta de rota metílica é cerca de um quarto do volume dos equipamentos da rota etílica. Dessa maneira estima-se que a

transesterificação com metanol tem cerca de metade do custo de transesterificação utilizando álcool etílico [30].

Contudo, o etanol torna-se mais interessante devido ao ponto de vista ambiental, pois ele é renovável e muito menos tóxico que o metanol. No entanto o etanol e a matéria-prima utilizada devem conter um baixo conteúdo de água para facilitar a separação da glicerina [60]. Para atingir esta condição, utiliza-se etanol anidro, implicando em aumento dos custos operacionais [122].

Em processos industriais a produção de éster etílico é um pouco mais complexa, exigindo maior número de etapas, e de uso de centrífugas específicas e otimizadas para uma boa separação da glicerina dos ésteres [122].

Comparando-se as propriedades físicas e químicas e o desempenho dos ésteres etílicos verifica-se que são similares as dos ésteres metílicos. Os ésteres metílicos e éticos tem aproximadamente o mesmo poder calorífico. A viscosidade dos ésteres etílicos é levemente maior, e o ponto de névoa e fluidez são levemente mais baixos do que os ésteres metílicos. Testes em motores demonstraram que os ésteres metílicos produzem potencia e torque levemente maiores do que os ésteres etílicos. Além disso, pode se observar que os ésteres etílicos possuem melhores atributos desejáveis em relação aos ésteres metílicos, tais como: geração de menos fumaça, menores temperaturas de exaustão e menor ponto de fluidez [121,123].

Lang e colaboradores [122] estudaram o uso de outros álcoois além do metílico e etílico, tais como o isopropílico e o butílico, na reação de transesterificação de diversos óleos. Os ésteres metílicos, etílicos, isopropílicos e butílicos foram obtidos pela transesterificação com KOH e/ou alcoóxidos de sódio dos óleos de canola e de semente de linho. Também prepararam ésteres metílicos e etílicos de óleos de colza e girassol, usando os mesmos catalisadores e as mesmas condições. Esses ésteres (biodiesel) foram caracterizados por suas propriedades físicas e combustíveis (viscosidade, densidade, índices de iodo e acidez, pontos de névoa e de fluidez e o calor de combustão). Os autores constataram que os ésteres preparados dos óleos de colza e girassol, apresentaram viscosidade, ponto de fluidez e de névoa similares, ao passo que os ésteres de canola e óleo de semente de linho apresentaram somente valores similares para o calor de combustão. Suas densidades foram 2 a 7% maiores do que o diesel no verão, estatisticamente decrescendo na ordem dos ésteres metílicos \cong isopropílicos > etílicos > butílicos. Os

ésteres butílicos apresentaram redução no ponto de névoa (-6 a -10°C) e ponto de fluidez (-13°C a -16°C) similar ao diesel no verão, que tem os pontos de névoa e fluidez de -8°C e -15°C respectivamente [122].

As vantagens e desvantagens no uso do metanol e do etanol como agentes da transesterificação das gorduras e óleos podem ser assim resumidas [30,124]:

2.4.2.1 Vantagens e desvantagens do uso do metanol

Vantagens [30,57,124]

- O consumo de metanol no processo de transesterificação é cerca de 45% menor do que o etanol anidro;
- O preço do metanol é quase a metade do preço do etanol;
- O metanol é mais reativo;
- Para uma mesma taxa de conversão (e mesmas condições operacionais) o tempo de reação utilizando o metanol é menos da metade do tempo quando se emprega o etanol;
- Considerando a mesma produção de biodiesel, o consumo de vapor na rota metílica é 20% do consumo na rota etílica, e o consumo de eletricidade é menos da metade; e
- Os equipamentos do processo da planta com rota metílica ocupam cerca de um quarto do volume da rota etílica, para uma mesma produtividade e mesma qualidade.

Desvantagens [30,57,124]

- Apesar de poder ser produzido a partir da biomassa, é tradicionalmente um produto de origem fóssil;
- É bastante tóxico;
- Maior risco de incêndios (mais voláteis), chama invisível; e
- Transporte é controlado pela polícia federal por se tratar de matéria-prima para o uso no processamento de drogas.

2.4.2.2 Vantagens e desvantagens do uso do etanol

Vantagens [30,57,124]

- Produção alcooleira no Brasil já consolidada;
- Produz biodiesel com um maior índice de cetano e maior lubricidade, se comparado a o biodiesel metílico;
- Se for feito a partir da biomassa (como é o caso da totalidade da produção brasileira), produz um combustível 100% renovável;
- Gera ainda mais ocupação e renda no meio rural;
- Gera mais economia de divisas;
- Não é tóxico como o metanol e apresenta menor risco de incêndios.

Desvantagens [30,57,124]

- Os ésteres etílicos possuem maior afinidade com a glicerina, dificultando a separação;
- Possui azeotropia, quando misturado em água. Com isso sua desidratação requer maiores gastos energéticos e investimentos com equipamentos;
- Os equipamentos de processo da planta com rota metílica é cerca de um quarto do volume dos equipamentos para a rota etílica, para uma mesma produtividade e mesma qualidade;
- Dependendo do preço da matéria-prima, os custos de produção de biodiesel etílico podem ser até 100% maiores que o metílico.

2.5 Subprodutos e rejeitos da produção de biodiesel

A cadeia produtiva do biodiesel gera alguns subprodutos, os quais devem ser objetos de análises mais detalhadas, pois podem ser um fator determinante para a viabilidade econômica da produção desse combustível. Os principais são: glicerina, farelo e torta da prensagem das oleaginosas. No caso de gorduras animais, esta cadeia se resume ao aproveitamento da glicerina. Entretanto ainda existem poucos estudos sobre o aproveitamento desses subprodutos como elementos de viabilização da cadeia produtiva.

A glicerina [121] é uma importante matéria-prima para outras cadeias produtivas, tais como tintas, adesivos, produtos farmacêuticos e têxteis, etc. A

implementação da produção de biodiesel pode gerar um aumento na oferta de glicerina, baixando progressivamente seu preço. Hoje em dia, o custo da glicerina é bastante elevado, girando em torno de US\$ 1000.00/tonelada [125].

Uma das contribuições precursoras nesse sentido é a de Ferres [126], a qual demonstra uma estimativa de custos do biodiesel a partir do óleo de soja. Esse estudo aponta um custo de produção de biodiesel de US\$ 394.78 por tonelada. Como a reação de biodiesel gera em média um subproduto de 15% de glicerina, estima-se que esse reduziria em US\$ 77,79 o custo total por tonelada, passando o custo de obtenção de uma tonelada de biodiesel para US\$ 316,99.

Os demais subprodutos estão relacionados diretamente com a oleaginosa escolhida para a produção do biodiesel. Com exceção da mamona, cuja torta tem reconhecida toxicidade, as outras oleaginosas geram tortas aproveitáveis em ração animal. Entre os rejeitos, destaca-se água de lavagem, a qual pode ser sensivelmente reduzida usando-se catálise heterogênea ou adsorventes na etapa de purificação do biodiesel.

2.6 Principais processos de produção industrial de biodiesel

A produção do biodiesel em escala industrial é recente no mundo. A Alemanha foi o primeiro país a dar início a um processo de produção em escala (1988), seguido pela Áustria e França. No Brasil e nos Estados Unidos, a produção em escala só iniciou em 2003.

As tecnologias empregadas nos processos produtivos conhecidos tendo como insumo básico o óleo vegetal ou a gordura animal são: de natureza química, a esterificação ácida e a transesterificação alcalina; de natureza bioquímica, a transesterificação enzimática; e de natureza termoquímica, o craqueamento catalítico e o hidrocraqueamento. Os processos em maior utilização são os de craqueamento catalítico e transesterificação e suas derivações. No processo de craqueamento térmico, ou pirólise, pode-se usar um catalisador, razão da denominação craqueamento catalítico.

O hidrocraqueamento deu origem ao H-Bio (patente da Petrobras) [127]. O processo de transesterificação pode adotar a rota etílica (etanol) ou a metílica (metanol), as quais se encontram em contínuo aperfeiçoamento. Estudos recentes apontam que a técnica de transesterificação com a presença de enzimas

provenientes de microorganismos (transesterificação enzimática) pode ser mais eficiente [79,80,82]. Em qualquer dos métodos adotados é importante observar que a matéria-prima utilizada precisa estar com o mínimo de umidade e acidez possíveis. Outra observação é a de que os processos de produção podem ser contínuos, semi-contínuos ou por batelada (descontínuo), o que vai depender da escolha de produção. É preciso mencionar que várias experiências tecnológicas de produção do biodiesel estão em processo de aperfeiçoamento, como é o caso da técnica de “*transesterificação em solvente supercrítico*” e a “*transesterificação in situ*”, cujos resultados do ponto de vista técnico apresentam avanço, mas não apresentam, ainda, resultados econômicos (custo de produção elevado) [86,114].

Com a obrigatoriedade da adição de 2% de biodiesel ao diesel convencional, um mercado de 800 milhões de litros se abre no Brasil em 2008. Estimativas conservadoras afirmam que a necessidade de investimento imediato deve chegar aos US\$ 40 milhões, porém esse valor pode superar os US\$ 100 milhões, no curto prazo [1]. Há ainda a perspectiva da obrigatoriedade de 5% de adição até 2013, ser antecipada, caso a base de produção se demonstre suficiente. O Ministério de Minas e Energia espera atrair US 420 milhões de investimentos privados até 2013.

2.7 Especificação do biodiesel

Em função da importância do biodiesel e da regulamentação para sua utilização no país, a preocupação da ANP (Agência Nacional de Petróleo e Gás Natural e Biocombustíveis) é assegurar um combustível de qualidade sob qualquer situação, através do estabelecimento de padrões de qualidade para o biodiesel, e garantir os direitos dos consumidores preservando o meio ambiente [128,129].

A Lei 11.097/2005 estabelece no país a introdução de percentuais mínimos de mistura de biodiesel ao diesel, como também o monitoramento dessa inserção. A partir de janeiro de 2005 ficou autorizado o uso de 2% de biodiesel na mistura e sua obrigatoriedade a partir de janeiro de 2008. Também nesta data autoriza-se a adição de 5%, com a obrigatoriedade desse percentual a partir de janeiro de 2013 [128,129].

A especificação brasileira do biodiesel é similar à européia e a americana, com alguma flexibilização para atender as características de matérias-primas nacionais. Esta especificação editada em portaria pela ANP é considerada

adequada para evitar alguns problemas, inclusive os já observados na Europa. A ANP vem nos últimos anos elaborando normas com relação ao biodiesel, entre elas destacam-se as Resoluções 15, 41 e 42 [130,131].

A Resolução n° 15 da ANP de julho de 2006, estabelece as especificações de óleo diesel e mistura óleo diesel/biodiesel – B2 de uso rodoviário, para comercialização em todo o território nacional, e define obrigações dos agentes econômicos sobre o controle da qualidade do produto [131]. Nesta resolução, as especificações para diesel e mistura B2 foram revisadas e foram definidos apenas 8 parâmetros de controle de qualidade: estabilidade à oxidação, composição em ésteres, volatilidade, viscosidade, combustão, corrosão ao cobre, contaminantes e lubrificidade.

A Resolução n° 41 institui a regulamentação e obrigatoriedade de autorização da ANP para o exercício da atividade de produção de biodiesel, estabelecendo normas para o produtor de biodiesel (empresa, cooperativa ou consórcio de empresas autorizado pela ANP a exercer a atividade de produção de biodiesel) [130].

A Resolução n° 42 da ANP estabelece a especificação de biodiesel puro (B100) consoante às disposições contidas no Regulamento Técnico n°. 4/2004, parte integrante desta Resolução. Este B100 poderá ser adicionado ao óleo diesel em proporções definidas em volume, comercializado pelos diversos agentes econômicos autorizados em todo o território nacional [130].

No **Anexo 1** estão apresentados, as propriedades e os limites usados no controle de qualidade (especificação) do Biodiesel no Brasil, segundo a Resolução 42. Qualquer óleo vegetal pode ser utilizado como combustível para motores de ciclo diesel, entretanto alguns óleos têm melhor desempenho em função de suas propriedades termodinâmicas.

As principais características usadas para especificar o biodiesel estão resumidas a seguir [132-152]:

2.7.1 Aspecto: Observação visual do biodiesel formado, devendo o mesmo apresentar-se límpido e isento de material precipitado.

2.7.2 Massa Específica: A massa específica (também chamada de densidade é igual a relação entre a massa e o volume de um corpo) é um parâmetro importante

para o sistema de injeção dos veículos, é dependente da matéria-prima. O excesso de álcool diminui a massa específica.

2.7.3 Viscosidade Cinemática:A viscosidade (medida da resistência interna ao escoamento de um líquido) é um parâmetro importante para o sistema de injeção dos veículos e sistema de bombeamento de combustível, depende da eficiência do processo de esterificação (redução da viscosidade da matéria-prima). A viscosidade atinge níveis elevados com processos de polimerização e/ou degradação térmica ou oxidativa [152].

2.7.4 Ponto de Fulgor: O ponto de fulgor (medido pela temperatura em que um óleo queima durante um período mínimo de 5 segundos) corresponde a menor temperatura na qual o produto gera uma quantidade de vapores que se inflamam quando se dá a aplicação de uma chama em condições controladas. Mede o poder de auto-ignição do combustível e é determinante para estocagem, manuseio, transporte e armazenamento do combustível. Normalmente o biodiesel apresenta ponto de fulgor superior ao diesel. O baixo ponto de fulgor é normalmente vinculado ao elevado resíduo de álcool [135,152].

2.7.5 Água e Sedimentos: Água e Sedimentos são normalmente mais elevados que o diesel. O biodiesel é higroscópico e a água pode gerar uma reação indesejada produzindo ácidos graxos livres, provocando desenvolvimento de microorganismos, corrosão e gerando problemas no motor.

2.7.6 Contaminação Total: A contaminação total é oriunda da matéria-prima, de sabões formados durante o processo e também dos insaponificáveis como cera, hidrocarbonetos, carotenóides, vitaminas e colesterol (origem animal e óleos usados). Os insaponificáveis apresentam ponto de ebulição mais elevado criam resíduos em motores e os sabões com seus cátions produzem cinzas sulfáticas resultando em abrasão.

2.7.7 Teor de Ésteres: É a principal propriedade, pois indica o grau de pureza do biodiesel produzido e a eficiência do processo de produção usado. Depende da quantidade de insaponificáveis na matéria-prima e de variáveis do processo (tempo,

temperatura, água, ácidos graxos livres, álcool). O baixo teor de ésteres indica um baixo rendimento na reação de transesterificação, ou seja, grande parte dos triacilgliceróis não reagiu, o que pode acarretar dificuldades na combustão e carbonização dos cilindros.

2.7.8 Resíduo de Carbono: Indica a tendência de um combustível formar depósito de carbono em motores. Estes resíduos se depositam nos injetores e em outras partes do motor, reduzindo sua vida útil e correspondem à quantidade de triacilgliceróis, sabões, sobras de catalisador e insaponificáveis, presentes no biodiesel final. É medido através do N° de Conradson – CCR - que expressa os resíduos de carbono, depositados durante a queima do combustível.

2.7.9 Cinzas sulfatadas: Provocam saturação de filtros e desgaste em diversas partes do motor e podem estar presentes sob a forma de sólidos abrasivos, sabões metálicos solúveis e resíduos de catalisador.

2.7.10 Enxofre Total: O teor de enxofre gera emissões tóxicas, afeta o desempenho do sistema de controle de emissões do veículo e é oriundo da matéria-prima.

2.7.11 Metais: Grupo I (Na + K) e Grupo II (Ca + Mg): Estes metais na forma de íons provocam formação de sabões insolúveis que implicam em formação de depósito, bem como catalisam reações de polimerização, são provenientes dos catalisadores empregados no processo de produção de biodiesel na forma de KOH, NaOH e/ou CH₃ONa, CH₃OK. Cálcio e magnésio podem estar presentes como impurezas no NaOH ou KOH usados.

2.7.12 Fósforo: Pode danificar os conversores catalíticos empregados em sistemas de controle de emissão veicular. Provém principalmente da matéria-prima e eventualmente de resíduos do ácido fosfórico utilizado na neutralização.

2.7.13 Corrosividade ao Cobre: Os compostos com enxofre, bem como ácidos graxos livres podem trazer problemas de corrosão nos tanques de armazenagem e em algumas peças do motor. Como os ácidos estão contemplados neste parâmetro,

guarda uma relação com índice de acidez.

2.7.14 Número/Índice de Cetano: Mede a qualidade de ignição do combustível, baixo índice de cetano indica ignição mais pobre, podendo formar depósito e desgaste nos pistões além de apresentar maior consumo de combustível. Depende da matéria-prima, bem como do teor de oxigenados presentes no biodiesel [152]. O número de cetanos é medido com o auxílio de um motor especial e o índice de cetanos é calculado. O índice de cetanos é uma ferramenta útil para estimar o número de cetanos de acordo com padrão ASTM [8,60,98,153-159]. Os valores de índice de cetanos (IC) calculados são usualmente semelhantes ao número de cetanos (± 2 unidades), especialmente na faixa de 30-60 cetanos como mencionado na ASTM D 976, a qual calcula o IC em função do ponto de ebulição médio e da densidade. Na América do Norte, os níveis de cetanos são considerados baixos, pois a especificação mínima para eles é de 40, enquanto na maior parte do mundo o mínimo é de 45. Um valor médio típico nos EUA para o diesel está em torno de 45 [8,60,98,153-159]. Na prática, o índice de cetano depende da curva de destilação do combustível. A curva de destilação exerce uma influência direta na evolução da combustão. Uma das características do diesel convencional é apresentar uma faixa de ponto de ebulição relativamente larga devido às diferenças de volatilidade de seus constituintes [160]. O biodiesel, que é constituído por uma mistura de ésteres alquílicos, tende a apresentar propriedades físicas semelhantes aquelas dos ésteres alquílicos puros. Consequentemente é esperado que a mistura destes compostos apresente volatilidade e pontos de ebulição semelhantes com uma faixa de destilação estreita [160].

2.7.15 Ponto de Entupimento de Filtro a Frio: É a temperatura na qual a formação de ceras e cristais pode interromper o fluxo do combustível provocando entupimento de filtro. Influencia no transporte e armazenagem do combustível. É uma propriedade importante, pois indica a possibilidade de solidificação do biodiesel. O valor aceito depende da região e da sua temperatura média. Pode ser necessário o uso de aditivos, especialmente nos estados mais frios (região sul do Brasil, por exemplo).

2.7.16 Índice de Acidez: Um aumento da acidez do óleo pode aumentar ou acelerar

a corrosão do motor, também mede a presença de ácidos graxos livres e outros ácidos e está relacionado à qualidade do processo. Em sistemas de injeção que trabalham com temperaturas mais elevadas, pode ocorrer degradação mais rápida do biodiesel, aumentando o nível de acidez e acarretando problemas nos filtros.

2.7.17 Glicerina Total, Livre e Ligada (Mono, Di e Triacilgliceróis): O conteúdo de glicerina ligada e livre como também mono, di e triacilgliceróis, reflete a qualidade do biodiesel. Um alto conteúdo dos mesmos pode causar problemas que vão desde a formação de cristais, crostas no interior do tanque de armazenamento do combustível, contribuindo para a formação ou depósitos de resíduos nos pistões, injetores, válvulas, anéis (de segmentos) filtros, e entupimentos nos bicos injetores diminuindo a vida útil do motor. Esses produtos indesejáveis são intermediários do processo que não terminaram de reagir. A glicerina livre (subproduto) depende da eficiência do processo de separação dos ésteres/glicerina.

2.7.18 Metanol ou Etanol: A presença do álcool residual no biodiesel pode ocasionar corrosão em peças de alumínio e zinco, também influenciar o ponto de fulgor, reduzir o número de cetano e diminuir a lubricidade do motor.

2.7.19 Índice de Iodo: O índice de iodo está relacionado à viscosidade e ao número de cetano, e indica o grau quantitativo de insaturações dos ésteres formadores do biodiesel [152].

2.7.20 Estabilidade à oxidação: Pela estabilidade a oxidação é que se determina a degradação do biodiesel, e das misturas. Está relacionada ao tempo necessário para degradar o biodiesel. Determina a estabilidade na armazenagem e distribuição e pode implicar em degradação do biodiesel e da mistura, pode ser evitado com aditivação natural ou sintética. Além das propriedades citadas, outros parâmetros também podem ser importantes e dizem respeito diretamente à matéria prima usada na produção do biodiesel: o teor de sabões, a faixa de ebulição dos ésteres, o índice de peróxido (expressa o grau de oxidação do óleo), a filtrabilidade (expressa a dificuldade com que o óleo é filtrado antes da injeção no motor) e o teor de gomas, que expressa a quantidade de gomas formadas pela polimerização dos componentes insaturados do óleo durante a combustão.

A importância no controle de qualidade, acarreta efeitos nos motores veiculares, conforme pode ser visto na **Tabela V**.

Tabela V: Qualidade do biodiesel versus desempenho do motor [151].

Parâmetro	O que expressa	Efeito
Viscosidade cinemática	Resistência ao fluxo sob gravidade	Funcionamento adequado dos sistemas de injeção
Água e sedimentos	Excesso de água medida da "limpeza"	Reação com éster Crescimento microbiano Formação de sabão
Ponto de fulgor	Temperatura de inflamação da amostra	Segurança no manuseio Indicação de excesso de álcool.
Resíduo de carbono	Resíduo de carbono após combustão do motor	Entupimento dos injetores por resíduos sólidos
Cinzas	Teor de resíduos minerais	Danos ao motor
Enxofre total	Contaminação por material protéico e/ou resíduo de catalisador ou material de neutralização do biodiesel.	Emissões de SO ₂
Na, K, Ca, Mg, P	Resíduos de catalisador, resíduos de fosfolípidios metais de óleos usados.	Danos ao motor Entupimento de injetores
Acidez	Medida da presença de ácidos graxos livres, sintoma da presença de água.	Corrosão
Glicerina livre	Separação incompleta da glicerina após transesterificação	Depósitos de carbonos no motor
Glicerina total	Soma da glicerina livre e da glicerina ligada, esterificação incompleta.	Depósitos de carbonos no motor
Mono, di e triacilglicerídeos	Transesterificação incompleta	Depósitos de carbonos no motor Formação de sabão
Estabilidade à oxidação	Degradação ao longo do tempo	Aumento de acidez e corrosão Resíduos

Fonte: ref. 151

Capítulo 3 – PARTE EXPERIMENTAL

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Matéria-prima

Os experimentos foram desenvolvidos com gordura de origem animal (bovina e avina). O sebo bovino foi coletado em 5 (cinco) frigoríficos da região de Pelotas (RS) e a gordura de frango foi gentilmente cedida pela COSULATI (Cooperativa Sul-Riograndense de Laticínios Ltda.) proveniente de um abatedouro de aves, localizado no Município de Morro Redondo (RS), distante 45 km de Pelotas. As matérias-primas foram coletadas em diversos períodos do ano, para simular a operação normal de uma usina de biodiesel, sendo coletadas até 15 dias após o abate.

3.2 Solventes e reagentes

Os reagentes e solventes utilizados no processo de transesterificação tanto em escala laboratorial, quanto semi-industrial, metanol, KOH 95% e H₃PO₄ 85% foram de grau comercial. Os demais solventes e reagentes (metanol, NaOH 99%, BF₃ metanólico, heptano, NaCl, Na₂SO₄ anidro, fenolftaleína, KI, Na₂S₂O₃.5H₂O, amido, biftalato de potássio, éter etílico, álcool etílico, álcool isopropílico, reagente de Wijs) foram todos de grau p.a, MERCK ou similar. Todas as soluções necessárias foram preparadas, segundo metodologia descrita em Morita & Assumpção [161].

Foram utilizados os gases utilizados H₂, N₂, He, Ar sintético, com pureza superior a 99 % e padrões cromatográficos (ésteres metílicos dos principais ácidos graxos presentes em gorduras e óleos e isopropanol) de grau cromatográfico.

3.3 Caracterização da matéria-prima

A matéria-prima (sebo bovino e óleo de frango) foi caracterizada quanto aos teores de ácidos graxos livres (índice de acidez), de insaturações (índice de iodo) e de ácidos graxos totais.

3.3.1 Determinação do índice de acidez (IA)

O índice de acidez indica o percentual de ácidos graxos livres nos óleos e gorduras, provenientes da hidrólise das moléculas dos triacilgliceróis. O índice de

acidez é expresso em percentual (%) de ácido oléico, considerando-se que esta é a maneira mais conveniente de expressar o teor de ácidos graxos livres, supondo que o peso molecular dos ácidos graxos livres é semelhante ao peso molecular do ácido oléico.

A determinação do IA da matéria-prima (sebo bovino e óleo de frango) foi feita segundo o Manual dos Métodos Analíticos para Controle de Alimentos para uso animal, Portaria nº. 108, de 04 de setembro de 1991, método nº 22 (Índice de acidez II) do Ministério da Agricultura e Reforma Agrária [162]. Esta análise foi determinante para seleção do fornecedor da gordura animal a ser utilizada na produção de biodiesel, via catálise básica.

Cerca de 5 g de matéria-prima foram colocadas num frasco erlenmeyer e adicionado 100 mL de uma mistura de éter etílico/álcool etílico (2:1), previamente neutralizada, mantendo-se sob agitação até completa dissolução. Caso a amostra fosse de difícil dissolução, esta deveria ser aquecida em banho-maria antes da adição da mistura álcool/éter. Titulou-se com solução de NaOH 0,1 Mol L⁻¹, padronizada com biftalato de potássio e fenolftaleína (1% em etanol) como indicador. Todas as análises foram realizadas em triplicata.

3.3.2 Determinação do índice de iodo (II)

O índice de iodo indica o grau quantitativo de insaturações dos ésteres formadores do biodiesel e é definido como a massa de halogênios, expressa em iodo, necessária para reagir com as ligações duplas dos ácidos graxos, tanto na forma livre, como nos triacilgliceróis presentes na amostra. É expresso em gramas de iodo para cada 100 g de ésteres metílicos de ácidos graxos. A determinação do II foi realizada segundo a norma européia EN 14111 [140], de acordo com a Resolução 42 da ANP [130].

As amostras de sebo bovino e óleo de frango (0,13 a 0,15 g) foram colocadas em um frasco de 500 mL e dissolveu-se com 20 mL de ciclohexano/ácido acético glacial (1:1). Após, adicionou-se 25 mL de reagente de Wijs (cloreto de iodo em ácido acético), preparado segundo Morita & Assumpção [161]. Colocou-se o frasco tampado, no escuro por 1 hora, adicionou-se 20 mL de solução de KI (100 g L⁻¹) em 150 mL de água. Titulou-se com solução padrão de tiosulfato de sódio (0,1 mol L⁻¹) até desaparecimento total da cor amarela do iodo. Adicionaram-se gotas de solução

de amido (5 g L^{-1}) e continuou-se a titulação até desaparecimento total da cor azul depois de uma forte agitação. Realizou-se um teste em branco onde foi usada a solução sem amostra, simultaneamente. O índice de iodo (II) é calculado pela seguinte equação:

$$I = 12,69 \times C \times (V_1 - V_2) / m$$

onde:

C = concentração, em mol L^{-1} , da solução padronizada de tiosulfato de sódio.

V₁ = volume, em mL, da solução padrão de tiosulfato de sódio usada no teste em branco.

V₂ = volume, em mL, da solução padrão de tiosulfato de sódio usada para a titulação da amostra.

m = massa, em g, da amostra usada no teste.

3.3.3 Derivatização da matéria-prima

Para a derivatização das gorduras (bovina e avina) [163], foram pesados cerca de 250 mg de amostra em um frasco erlenmeyer de 50 mL. Adicionou-se 6 mL de solução metanólica de NaOH (2 g mL^{-1}), deixando a mistura em refluxo, por 10 minutos, utilizando uma chapa de aquecimento com agitador magnético (FISATOM modelo 412). Após foram adicionados 7 mL de BF_3 metanólico, permanecendo em ebulição por 2 min. A seguir, foram colocados 5 mL de heptano, deixando em ebulição por mais um minuto e, após o resfriamento à temperatura ambiente, foi adicionada uma solução saturada de NaCl, para facilitar a separação de fases. Retirou-se o sobrenadante (fase orgânica), que foi seco em Na_2SO_4 anidro. O extrato orgânico obtido (ésteres metílicos de ácidos graxos) foi concentrado a 1 mL e armazenado para posterior análise cromatográfica.

3.3.4 Análise cromatográfica da matéria-prima

A análise qualitativa dos ésteres metílicos foi realizada por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC/MS) em um equipamento Shimadzu QP-5050A, usando uma coluna cromatográfica DB-5 (polidimetilssiloxano com substituição de 5% dos grupamentos metila por fenila) com 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 μm de espessura de fase

estacionária. Usou-se um injetor *split/splitless* operando no modo *split* (1:50) e He como gás de arraste (fluxo de 1 mL min⁻¹). O detector e o injetor foram mantidos a 280°C; a coluna aquecida de 180 a 210°C a uma velocidade de 1°C min⁻¹, a partir daí o aquecimento foi realizado a 10°C min⁻¹ até 280°C, permanecendo nesta temperatura por 10 min. A análise foi realizada no modo SCAN (varredura de íons) para obter o espectro de massas de cada composto.

Foi preparada uma solução da mistura dos padrões cromatográficos dos ésteres metílicos de ácidos graxos (**Tabela VI**) em n-hexano, numa concentração de 10 mg L⁻¹ e injetados 0,5 µL nas condições cromatográficas descritas acima. A matéria-prima, após a derivatização, foi diluída também em n-hexano a 10 mL com a adição do padrão interno (dodecanoato de metila) a 10 mg L⁻¹ (massa/volume) e injetados 0,5 µL desta solução. Os ésteres metílicos presentes na matéria-prima foram identificados por comparação como os padrões cromatográficos e com os espectros de massas obtidos na biblioteca do GC/MS.

Tabela VI. Padrões dos ésteres metílicos de ácidos graxos utilizados, na análise cromatográfica.

AG*	Ester metílico	FM	PM (mg mol ⁻¹)	Íon monitorado
C12:0	Ácido láurico	C ₁₃ H ₂₆ O ₂	214	74
C14:0	Ácido mirístico	C ₁₅ H ₃₀ O ₂	242	74
C16:1	Ácido palmitoleico	C ₁₇ H ₃₂ O ₂	268	74
C16:0	Ácido palmítico	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	270	74
C18:3	Ácido linolênico	C ₁₉ H ₃₂ O ₂	292	74
C18:2	Ácido linoleico	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	294	81
C18:1	Ácido oleico	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	296	69
C18:0	Ácido esteárico	C ₁₉ H ₃₈ O ₂	298	74
C20:0	Ácido araquídico	C ₂₁ H ₄₂ O ₂	326	74

*AG: indicação usada para ácidos graxos (nº de carbonos: nº de ligas duplas)

A análise quantitativa dos ésteres metílicos foi realizada usando o mesmo equipamento, porém com o detector de massas operando no modo SIM (monitoramento de íons selecionados) usando os íons apresentados na última coluna da **Tabela VI**.

Essa quantificação foi realizada através da relação direta da concentração de cada éster na mistura com o percentual em área (área relativa) dos respectivos

picos cromatográficos. Como todos os compostos presentes na mistura são ésteres de ácidos graxos, esta comparação de áreas tem uma grande semelhança com a composição percentual real na amostra.

Para o cálculo da concentração de cada éster (**C_i**), considerou-se a razão entre a área de cada pico (**a_i**) e, a soma total das áreas (**∑a_i**) como 100%, conforme a seguinte expressão:

$$C_i (\%) = (a_i / \sum a_i) \cdot 100$$

3.4 Processo de produção de biodiesel em escala laboratorial

3.4.1 Planejamento experimental para a obtenção do biodiesel de sebo bovino

O planejamento experimental para obtenção de biodiesel foi desenvolvido com o sebo bovino, por se tratar da matéria-prima considerada de mais difícil manuseio, devido à solidificação em baixas temperaturas. Levando em consideração que, se esse processo apresentasse bons resultados para esta matéria-prima, ele poderia ser adaptado a outras matérias-primas semelhantes, tais como o óleo de frango e a gordura suína.

Para o planejamento, foi considerada constante a massa (g) de sebo bovino (200 g), e como variáveis o tempo de reação, a quantidade de catalisador e a quantidade de álcool. Tanto a quantidade de catalisador como a quantidade de álcool foram estabelecidas como percentual em relação à massa de sebo usada.

Optou-se por um planejamento fatorial 2³ para a matéria-prima, e foram escolhidos valores extremos para cada variável, fazendo triplicata no ponto central:

X1 = tempo de reação em minutos – valores extremos: 15 e 45 minutos

X2 = percentual em massa adicionado de catalisador (KOH) – valores extremos: 1,5 e 2,5 % (3 e 5 g)

X3 = percentual em massa adicionado de metanol – valores extremos: 15 e 25 % (30 e 50 g)

O ponto central escolhido para teste de reprodutibilidade foi: X1 = 30 minutos; X2 = 4 g e X3 = 40 g

A **Tabela VII** apresenta a matriz usada para o planejamento experimental para a obtenção de biodiesel metílico a partir de sebo bovino.

Tabela VII. Matriz utilizada no planejamento fatorial 2^3 , usado para a produção de biodiesel com sebo bovino.

Exp	X ₁ (min)	X ₂ (g)	X ₃ (%)
1	15 (-)	3 g (-)	30 g (-)
2	45 (+)	3 g (-)	30 g (-)
3	15 (-)	5 g (+)	30 g (-)
4	45 (+)	5 g (+)	30 g (-)
5	15 (-)	3 g (-)	50 g (+)
6	45 (+)	3 g (-)	50 g (+)
7	15 (-)	5 g (+)	50 g (+)
8	45 (+)	5 g (+)	50 g (+)
9 (*)	30 (0)	4 g (0)	40 g (0)

(*) ponto central realizado em triplicata

O procedimento experimental foi realizado utilizando um reator encamisado de 1000 mL (**Figura 7**), fabricado pela FGG Equipamentos e Vidraria de Laboratório Ltda., acoplado a um agitador mecânico Fisatom modelo 710. A temperatura foi mantida constante através de um circulador de água termostaticado (Mecânica Castelo).

Após a etapa de transesterificação, a mistura reacional foi colocada em um funil de decantação para promover a separação das fases (1 h), fase inferior glicerol e fase superior biodiesel impuro.

O processo de purificação do biodiesel foi feito adicionando-se ao biodiesel impuro 21 mL H₂O e 1 mL de H₃PO₄ 85%, deixando decantar por aproximadamente 6 horas e, após a separação das fases, o biodiesel foi retirado e aquecido a 100 °C por dez minutos, para eliminar excesso de água e metanol, sendo então calculado o rendimento em massa [1,29,56,57,65,59,164].

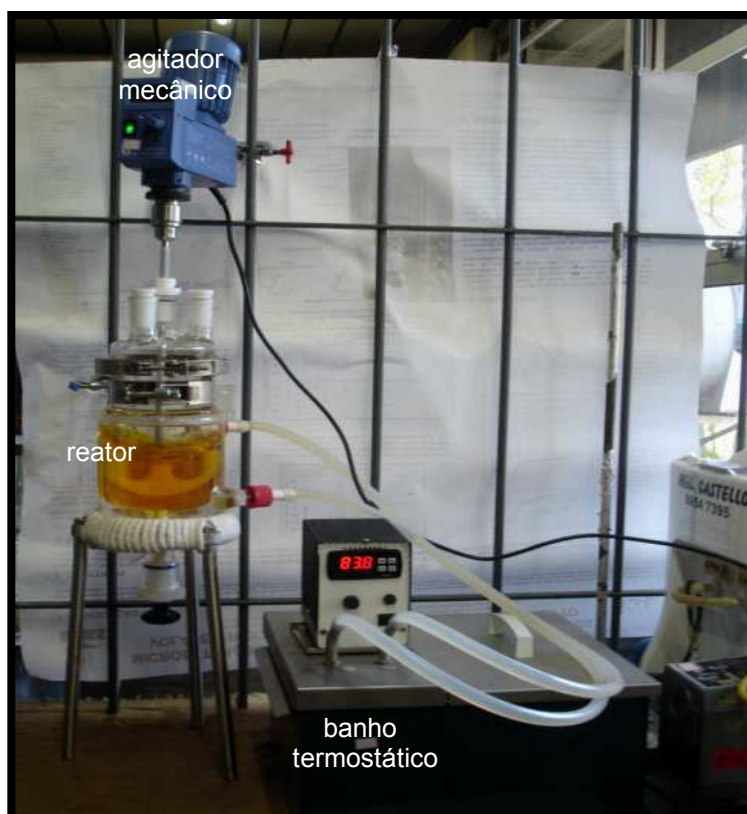


Figura 7. Fotografia do equipamento usado para a obtenção de biodiesel metílico a partir de sebo bovino, em escala laboratorial.

3.4.2 Produção do biodiesel

Após a definição das condições obtidas no planejamento experimental, foram realizados uma série de experimentos de produção de biodiesel, em escala laboratorial, utilizando sebo bovino e óleo de frango com a finalidade de se obter uma reprodutibilidade do método e realizar alguns ensaios como índice de acidez, índice de iodo, ponto de fulgor, teor de metanol e teor de ésteres, segundo as normas da Resolução 42 da ANP. As análises foram feitas em triplicata para cada matéria-prima.

3.4.2.1 Determinação do índice de acidez

O índice de acidez do biodiesel (B100), segundo a Resolução 42 da ANP [131] é determinado pelo número de mg de KOH necessários para neutralizar os ácidos graxos livres presentes em 1 g de ésteres metílicos de ácidos graxos

(FAME). Este índice é expresso em mg de KOH e determinado segundo a Norma Européia (EN 14104) de caracterização e controle de qualidade de biodiesel ou Norma Brasileira (NBR 14448) derivada da Européia [141,142].

Cerca de 2 g das amostras de biodiesel foram pesadas em frasco erlenmeyer e diluídas em 25 mL de uma mistura de álcool etílico/éter etílico (2:1), previamente neutralizada, sob agitação até dissolução. Titulou-se com solução de hidróxido de sódio a $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, padronizada com biftalato de potássio, utilizando 2 a 3 gotas de indicador fenolftaleína (1% em etanol) até atingir a coloração rósea pálido leitoso.

3.4.2.2 Determinação do índice de iodo

A análise do índice de iodo do biodiesel foi realizada usando a norma européia EN 14111 [140], descrita no item 3.3.2.

3.4.2.3 Determinação do ponto de fulgor

A determinação do ponto de fulgor foi realizada pelo laboratório de Combustíveis do Instituto de Química (LABCOM) segundo a NBR 14598 [145].

3.4.2.4 Análise cromatográfica do biodiesel

As amostras de biodiesel produzidas em laboratório, tanto as de sebo bovino como as de óleo de frango, foram analisadas por cromatografia gasosa. Estas análises foram feitas para identificação de cada componente da mistura de ésteres, além de comparar com os resultados obtidos nas análises cromatográficas feitas nas matérias-primas. Os ésteres metílicos presentes no biodiesel foram identificados por comparação como os padrões cromatográficos através do tempo de retenção.

O teor de ésteres metílicos foi determinado através da norma EN 14103 [143], a qual utiliza cromatografia gasosa e o heptadecanoato de metila como padrão interno. Neste caso, determina-se apenas percentual total de ésteres, que é o melhor indicador da pureza do biodiesel produzido. Entretanto, o padrão interno usado foi o dodecanoato de metila devido à presença do heptadecanoato de metila como constituinte das amostras derivadas de sebo bovino e óleo de frango.

As amostras de biodiesel foram analisadas por cromatografia gasosa com detector de ionização em chama (GC/FID), em um equipamento Shimadzu, modelo 17A, com coluna cromatográfica CARBOWAX 20M (polietilenoglicol) com 30 m de comprimento, 0,32 mm de diâmetro interno e 0,25 µm de espessura de fase estacionária. Usou-se um injetor *split/splitless* operando no modo *split* (1:50) e He como gás de arraste (fluxo de 1 mL min⁻¹).

Detector e injetor foram mantidos a 240 °C e a coluna foi aquecida de 180 a 210 °C, a uma velocidade de 1 °C min⁻¹, a partir daí o aquecimento foi realizado a 10 °C min⁻¹ até 210 °C, permanecendo nesta temperatura por 10 min.

Preparou-se uma solução 10 mg mL⁻¹ de dodecanoato de metila em heptano, pesando exatamente 500 mg de dodecanoato de metila em um frasco volumétrico de 50 mL e levando a marca com heptano. Preparou-se as amostras para a análise, pesando-se 250 mg de cada em um frasco de 10 mL, adicionou-se 5 mL da solução de dodecanoato de metila e o volume injetado foi de 1 µL. A integração foi realizada desde o ácido mirístico (C14:0) até o nervônico (C24:1), considerando todos os picos, incluindo aqueles menores. O conteúdo em ésteres, expresso em percentagem em massa (m/m), com uma casa decimal, foi calculado usando a fórmula a seguir:

$$C = \frac{(\sum A) - A_{EI}}{A_{EI}} \times \frac{C_{EI} \times V_{EI}}{W} \times 100$$

Onde

C = percentagem em massa de ésteres na amostra analisada

∑A = somatório de todas as áreas sob os picos de C14 a C24

A_{EI} = área sob o pico do dodecanoato de metila

C_{EI} = concentração, em mg mL⁻¹, da solução de heptadecanoato de metila

V_{EI} = volume, em mL, da solução de heptadecanoato de metila usada

W = peso da amostra, em mg

3.4.2.5 Análise cromatográfica do resíduo de metanol

A determinação do conteúdo de metanol nas amostras de biodiesel foi feita segundo a Norma Européia EN 14110 [144]. As análises foram realizadas por cromatografia gasosa com detector de ionização em chama (GC/FID), em

equipamento Shimadzu, modelo GC-17A, com coluna cromatográfica DB-5 (polidimetilssiloxano com substituição de 5% dos grupamentos metila por fenila) com 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 μm de espessura de fase estacionária. Usou-se um injetor *split/splitless* operando no modo *split* (1:100) e He como gás de arraste (fluxo de 1 mL min^{-1}). Detector e injetor foram mantidos a 150 °C, e a coluna foi mantida aquecida de 50 a 100 °C a uma taxa de 2 °C min^{-1} .

Preparou-se uma solução padrão (ou referência) de ésteres metílicos de ácidos graxos, produzida a partir de uma amostra padrão de biodiesel lavada a exaustão para não ter nenhum resíduo de metanol. A preparação dessa amostra consistiu em lavar esse biodiesel com água deionizada, 5 vezes em um funil de separação, secar por aquecimento a 90 °C sob agitação e pressão reduzida em um evaporador rotatório. Esta amostra foi usada como branco e como padrão para a análise cromatográfica, sendo que como padrão foi adicionado metanol, além do isopropanol como padrão interno.

Como esse método exige a calibração do equipamento foram preparadas três soluções de calibração: 0,5; 0,1 e 0,01% de metanol na amostra padrão de ésteres metílicos. As massas exatas devem ser determinadas pela medida do peso e deve haver total mistura por agitação vigorosa.

Cada amostra de biodiesel (5 g) com padrão interno, o branco e as soluções de calibração, foram colocadas em frascos de *headspace* de 20 mL. Para permitir a dessorção do metanol para a fase gasosa, os frascos foram aquecidos a 80 °C, por 4 min, usando um banho termostático, construído na oficina mecânica do Instituto de Química da UFRGS. Após este tempo de equilíbrio, um volume de 500 μL foi retirado, usando uma seringa especial para análise de gases, e injetou-se no cromatógrafo.

Usou-se a técnica de calibração interna, segundo a norma EN 14110 [144], pois este procedimento é geralmente preferido quando apenas um pequeno número de amostras é analisado e quando o equipamento não tem amostrador automático de *headspace*. Transferiu-se 5 g de cada solução de calibração e 5 μL de isopropanol, para o frasco de *headspace* de 20 mL. Os frascos foram imediatamente fechados e agitados vigorosamente. Estes frascos, a cada 10 min, eram colocados no banho termostático, por 45 min. Após este tempo os frascos foram retirados, sendo coletados 500 μL da fase gasosa acima da solução (*headspace*) a ser

analisada e injetou-se no cromatógrafo gasoso. O fator de calibração F foi calculado para cada solução de calibração de acordo com a equação abaixo:

$$F = \frac{(C_m \cdot S_i)}{(C_i \cdot S_m)}$$

Onde:

C_i = conteúdo de isopropanol na solução de calibração (% m/m)

C_m = conteúdo de metanol na solução de calibração (% m/m)

S_i = a área do pico do isopropanol

S_m = a área do pico do metanol

As amostras foram analisadas nas mesmas condições experimentais usadas na calibração. O conteúdo de metanol da amostra C_m é expresso em % m/m e calculado de acordo com a equação abaixo e arredondado o mais próximo de 0,01% m/m.

Onde: F = média dos fatores de calibração obtidos anteriormente

$$C_m = \frac{F \cdot S_m \cdot C_i}{S_i}$$

C_i = conteúdo de isopropanol adicionado na amostra (% m/m)

S_i = a área do pico do isopropanol

S_m = a área do pico do metanol

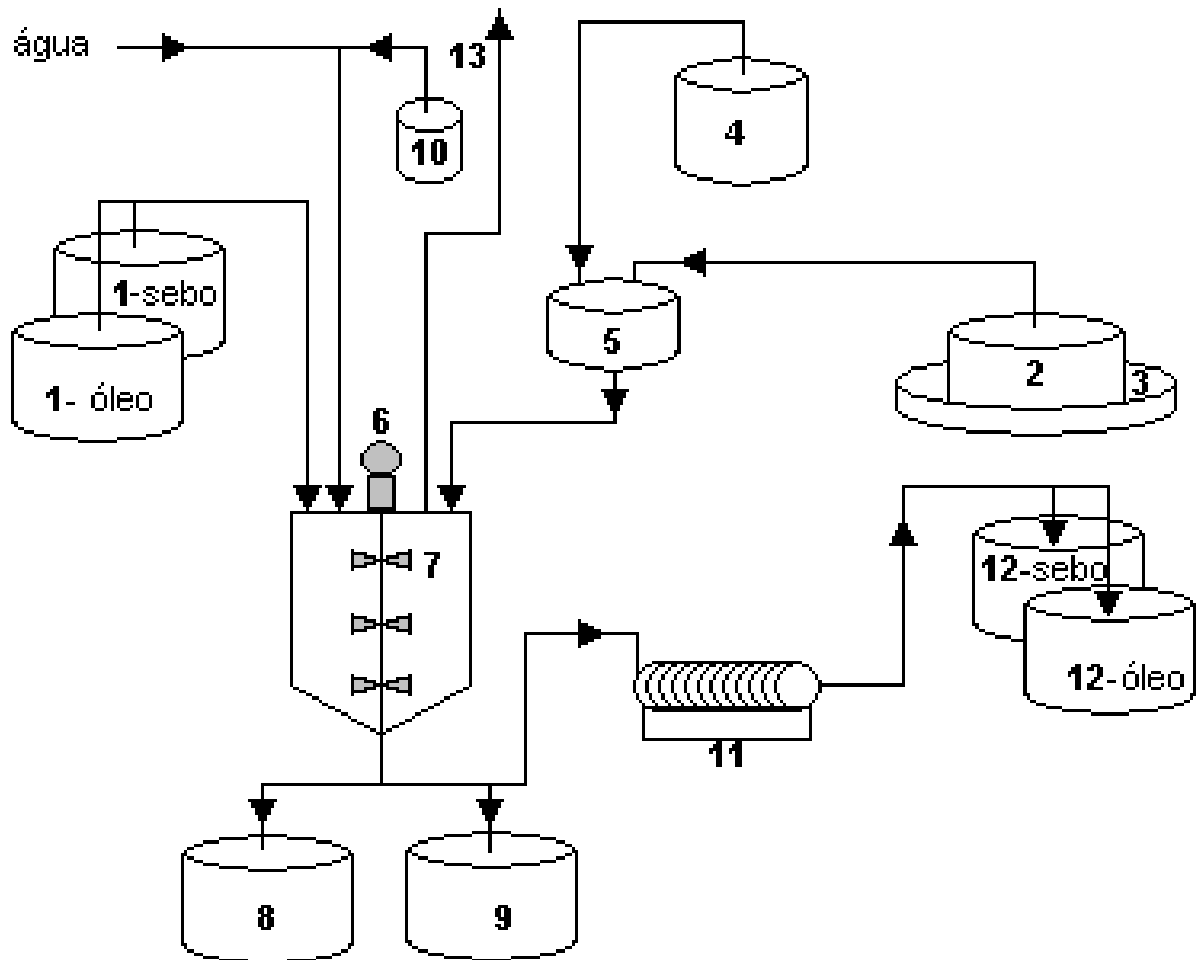
3.5 Processo de produção de biodiesel em escala semi-industrial

3.5.1 Estrutura e operação da usina-piloto

A usina-piloto foi dimensionada para operar com capacidade de produção de 800 L dia⁻¹, sob forma de batelada (modo não contínuo), sendo esta operação praticamente manual, com 14 válvulas de controle e duas bombas rotativas, tendo como fonte a energia a elétrica.

A gordura animal (GA) é armazenada em um tanque de 2000 kg a 60 °C; o metanol, o biodiesel e a água de lavagem são armazenados separados em recipientes apropriados; o glicerol é estocado em bombonas de plástico.

Um esquema da unidade de produção é mostrado na **Figura 8**, cujo reator principal também tem a função de decantador.



- | | |
|---------------------------|--|
| 1- tanque de óleo ou sebo | 8 - tanque de glicerina |
| 2 - tanque de metanol | 9 - tanque de rejeito aquoso |
| 3 - bacia de contenção | 10 - reservatório de H_3PO_4 |
| 4 - reservatório de KOH | 11 - filtro prensa |
| 5 - reator de metóxido | 12 - tanque de biodiesel de óleo e de sebo |
| 6 - agitador mecânico | 13 - válvula de alívio |
| 7 - reator principal | |

Figura 8. Esquema geral da usina-piloto, utilizada para a obtenção de biodiesel.

O reator principal é constituído por um tanque de fundo cônico, de aço carbono, com capacidade total de 1200 kg, equipado com um agitador mecânico

com três hélices e seis chicanas laterais, provido de um visor de vidro temperado para permitir a visualização das etapas do processo. Este reator principal opera à pressão ambiente e à temperatura fixa, que é mantida por resistências elétricas colocadas ao longo do reator.

A **Figura 9** mostra o desenho do reator onde é possível identificar os visores **(9a)**, detalhes das pás em hélice do agitador mecânico **(9b)** e o reator de preparação do metóxido **(9c)**. O processo de produção do metóxido ocorre em paralelo à entrada de gordura no reator, isto é, a mistura de 2% de catalisador (KOH) e 20% de metanol em relação a gordura inicial, é preparada em um reator cilíndrico constituído de aço carbono, com capacidade de 300 kg **(Figura 9c)**, que contém uma peneira na qual o KOH é depositado e o metanol circula com auxílio da bomba rotativa. As **Figuras 10 e 11** apresentam fotos com detalhes dos reatores e na **Figura 12** tem-se uma visão geral da planta de biodiesel.

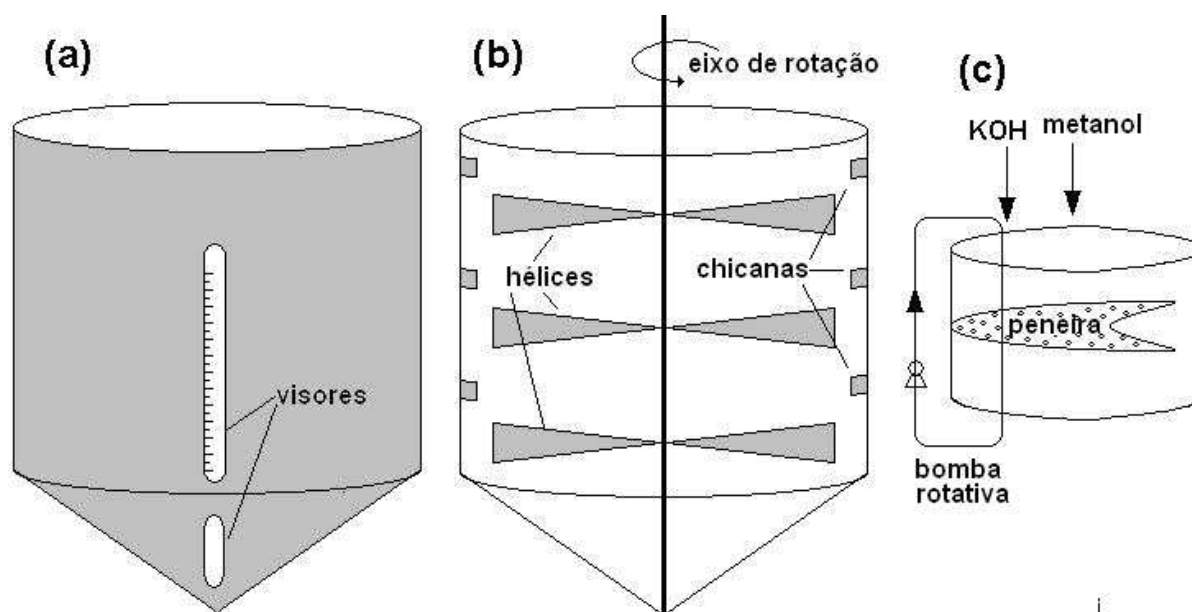


Figura 9. Detalhes dos reatores: **(a)** visão externa do reator principal; **(b)** visão interna do reator principal com detalhes; **(c)** visão interna do reator de metóxido.



Figura 10. Fotografias do reator da usina-piloto de biodiesel: **(a)** visão geral do reator/decantador; **(b)** detalhe dos visores do reator



Figura 11: Fotografia do reator de preparação do metóxido: **(a)** visão geral e **(b)** detalhe interno, parte da vista superior onde é colocado o KOH

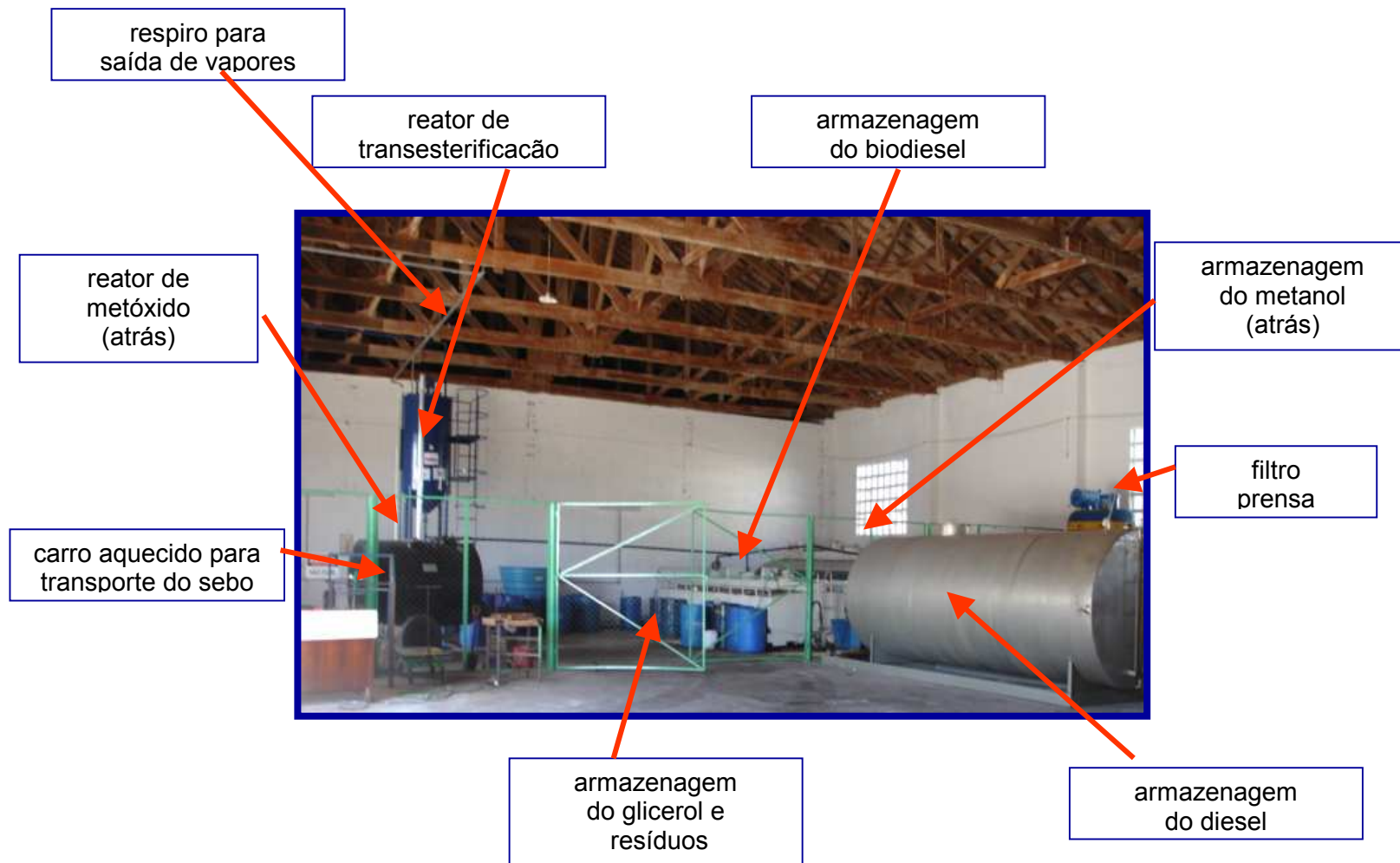


Figura 12: Fotografia da visão geral da usina-piloto de biodiesel

Os reagentes são agitados por 180 min com uma rotação de 400 rpm e então se desliga a agitação e a mistura reacional é mantida em repouso por 240 minutos para promover a decantação por gravidade da glicerina e a separação dos ésteres metílicos. Uma válvula no fundo do reator permite o descarte do glicerol. Todas estas operações podem ser observadas pelo visor na lateral do reator principal e a interface biodiesel/glicerol é facilmente identificada.

Após a separação das fases o biodiesel (ésteres metílicos) é lavado com 180 L de água quente acidificada (usando ácido fosfórico comercial) agitando durante 60 minutos para remover o catalisador residual, glicerol, metanol e sabões. Neste passo, coleta-se uma amostra biodiesel impuro para determinação do índice de acidez. Este valor determinará a quantidade de ácido fosfórico que será acrescentado para lavar o biodiesel.

Depois da separação da fase aquosa o biodiesel é aquecido a aproximadamente 100 °C por 30 min para eliminar a água e o excesso de metanol. O biodiesel é filtrado em um filtro prensa (limite de 4 µm) e enviado para o tanque de armazenamento (tanque de 2000 L mantido aquecido a 60 °C).

Um compressor de ar é indispensável nesta planta para limpar os tubos por onde circulam a gordura animal e os tubos que levam a água e o biodiesel aos seus respectivos tanques de estocagem, antes e depois dessa passagem. Também se tem um respiro pelo qual se despreza o excesso de metanol, o qual é desviado para um exaustor. A operação é praticamente manual, com 14 válvulas de controle e duas bombas rotativas.

O sebo tem a tendência de solidificar em baixas temperaturas o que dificulta o transporte do mesmo. Por esta razão foi construído um “carro aquecido” (unidade móvel), fabricado pela Soder Tecno (Empresa de Carazinho R/S), para o seu transporte (**Figura 13**) desde a fonte até a usina.

O processo da produção de biodiesel inicia-se com a determinação do índice de acidez da matéria-prima quando chega à usina e durante a estocagem, isto é, no início de cada batelada. Esta análise é de extrema importância, pois todos os demais procedimentos dependem desse valor. Como já foi visto na parte teórica, óleos com acidez elevada não podem ser processados diretamente na catálise alcalina, pois

poderão formar sabões dificultando a separação das fases e reduzindo o rendimento do processo. Usou-se como limite de trabalho um índice de acidez máximo de 2,0 mg KOH por grama de gordura. Óleos e gorduras com índices superiores foram rejeitados. Após esta primeira análise o processo prossegue de acordo com a seqüência descrita anteriormente. Ao final do processo de produção a filtração do biodiesel é feita com um filtro prensa.



Figura 13: Fotografia do carro aquecido usado, para transportar o sebo bovino.

3.5.2 Otimização do processo de produção em escala semi-industrial

Com a finalidade de otimizar o processo desenvolvido em escala laboratorial para escala semi-industrial, foram feitas 10 (dez) bateladas, levando-se em consideração, que para determinada massa de gordura expressa em kg, as quantidades de metanol e KOH foram mantidas no percentual selecionado no planejamento experimental, ou seja 20 e 2%, respectivamente. A quantidade de água foi mantida constante em 180 kg e a quantidade de ácido fosfórico foi calculada conforme índice de acidez do biodiesel impuro produzido.

3.5.3 Propriedades do biodiesel em escala semi-industrial

Para a caracterização do biodiesel produzido em cada batelada, foi utilizado parte dos testes de ANP Resolução 42 [131] que regula a especificação brasileira de biodiesel. Os testes realizados nesta fase foram os índices de acidez e de iodo,

conteúdo de ésteres e metanol residual, descritos anteriormente. Considerando estes testes suficientemente informativos da qualidade do biodiesel para aprovar ou não seu processo de obtenção e purificação, também foram acrescentados para certificação da qualidade, os testes de sódio, potássio e sabões no biodiesel.

As determinações de potássio [147] e sódio [148] foram realizadas de acordo com os métodos EN 14108 e 14109 para K e Na, respectivamente, e realizadas no Laboratório da Central Analítica da UFRGS.

As propriedades dos combustíveis como densidade, viscosidade cinemática, ponto de fulgor, ponto de entupimento a frio e índice de cetanos foram avaliadas de acordo com as especificações da ABNT e ASTM. A faixa de destilação foi realizada de acordo com o método especificado D 86 da ASTM, no Laboratório de Combustíveis do CEFET/RS (Centro Federal de Educação Tecnológica de Rio Grande do Sul).

3.5.3.1 Determinação do teor de sabões

A avaliação do teor de sabões foi realizada através do método Cc 17-19 [146] da AOCS utilizado para a determinação de sabões e catalisador. De acordo com este método dissolveu-se aproximadamente 10 g de amostra em 100 mL de acetona contendo 2% de água destilada. Pesou-se 100 g de amostra lavada de ésteres metílicos. Adicionou-se 2 mL de fenolftaleína a 1% em isopropanol. Titulou-se com HCl 0,01 mol L⁻¹ até mudar a cor da fenolftaleína (de vermelho para incolor). Designou-se esta quantidade de solução como "A". Adicionou-se 1 mL de azul de bromofenol (0,4 % em água). Titulou-se até a cor mudar de azul para amarelo. Designou-se esta quantidade e solução como "B". Então, a quantidade de HCl adicionada durante a primeira titulação informa quanto catalisador livre estava na amostra e a quantidade de HCl adicionada durante a segunda titulação informa a quantidade de sabão. O teor de catalisador e de sabões foram calculados e expressos em ppm (partes por milhão).

3.5.3.2 Teor de sódio e potássio

As determinações dos teores de sódio e potássio foram realizadas de acordo com as normas EN 14109 e EN 14108 [147,148], respectivamente. Foram efetuadas

preparações dos padrões e das amostras de biodiesel, sendo que as amostras e os brancos (óleo mineral Spessol) foram diluídos com xileno (Synth) e posteriormente realizou-se a leitura direta das amostras. Para as curvas de calibração utilizaram-se padrões organometálicos de 1000 mg kg⁻¹ de potássio e sódio em óleo mineral (Specsol) e a partir dele foram realizadas diluições para a obtenção dos padrões, com os quais se realizou a curva de calibração. Para as determinações de potássio e sódio foi utilizado um espectrômetro de absorção atômica AAS Varian 6 (Analytik Jena), enquanto para a medida dos sinais de absorvância foram utilizadas lâmpadas de cátodo oco dos respectivos metais.

3.5.3.3 Índice de cetano

O IC calculado para algumas amostras de biodiesel, segundo Alcântara e colaboradores [165], tem uma correlação bastante adequada com seus números de cetano (NC) encontrados experimentalmente, sendo ainda mais fácil de determinar.

A literatura apresenta diversas aplicações das duas formas de determinação dos índices de cetano [8,60,98,153-159]. Neste trabalho optou-se pela determinação do IC medido pela equação de Quatro Variáveis.

Uma correlação em unidades SI é estabelecida entre o número de cetano ASTM, a densidade (ASTM D-1298), e as temperaturas dos 10%, 50% e 90% recuperados do combustível (ASTM D-86). A relação (medida de acordo com a ASTM D-4737) é dada pela seguinte equação, que define o Índice de Cetano Calculado por Equação de Quatro Variáveis (IC):

$$IC = 45,2 + (0,0892) (T_{10N}) + [0,131 + (0,901) (B)] [T_{50N}] + [0,0523 - (0,420) (B)] (T_{90N}) + [0,00049] [(T_{10N})^2 - (T_{90N})^2] + (107)(B) + (60)(B)^2$$

onde:

IC = Índice de Cetano Calculado por Equação de Quatro Variáveis,

D = Densidade a 15°C, determinado pelo Método de Teste D 1298, (neste trabalho usou-se a densidade medida a 20°C, por ser a definida pela ANP como parâmetro de especificação do biodiesel no Brasil).

$$DN = D - 0,85,$$

$$B = [e^{(-3,5)(DN)}] - 1,$$

T_{10} = Temperatura dos 10% recuperados, °C, determinado pelo Método de Teste D 86 e corrigida para pressão barométrica padrão,

$$T_{10N} = T_{10} - 215,$$

T_{50} = Temperatura dos 50% recuperados, °C, determinado pelo Método de Teste D 86 e corrigida para pressão barométrica padrão,

$$T_{50N} = T_{50} - 260,$$

T_{90} = Temperatura dos 90% recuperados, °C, determinado pelo Método de Teste D 86 e corrigida para pressão barométrica padrão, e

$$T_{90N} = T_{90} - 310.$$

3.5.4 Testes em motores ciclo-Diesel

Nestes testes usou-se um caminhão de 60 toneladas, motor IVECO, cursor 13 litros, injeção direta com gerenciamento eletrônico, turbo alimentado e com *intercooler*, contendo 6 cilindros em linha e 4 válvulas por cilindro. A potência máxima do motor é de 380 cv (279 kw) a 1900 rpm e o torque máximo 184 m.kgf (1800 Nm). O caminhão usado foi gentilmente cedido pela Transportadora Kopereck & Giambastiani Ltda, inscrita no CNPJ sob o nº 04.978.866/0001-22, com sua sede instalada à Rua Prof. Almira P. Couto, nº 44, Bairro Fragata, CEP 92420-220, cidade de Pelotas, sendo o mesmo monitorado via satélite pelo proprietário da empresa. A **Figura 14** apresenta uma foto do caminhão usado. Neste caso foram usadas misturas B20, B30 e B40. Também foi abastecido e monitorado um automóvel Lada Niva de propriedade particular do Sr. Elto Canhada Canielas, modelo Lada Niva Tração, 4X4, com modificações para motor ciclo-diesel, modelo FIAT 1.7 (4 cilindros) fabricado no Brasil e vendido no Uruguai.

As misturas foram realizadas usando diesel metropolitano fornecido pela MEGAPETRO (a qual também abasteceu a sua frota de caminhões), e em teores que variaram de B20, B30, B40 em períodos definidos pelas estações do ano. De cada mistura usada foram guardadas amostras para verificar a estabilidade das mesmas.

A análise qualitativa sensorial foi realizada pelo monitoramento em relação aos ensaios segundo as normas específicas e a abertura do motor para identificar os danos no mesmo, usando como parâmetro, à distância percorrida e o volume de combustível gasto. Para isso, foram observados alguns parâmetros após um determinado período de uso desse combustível como: perdas de rendimento, danos e entupimentos nas válvulas de escape, entupimento de filtros, danos na bomba injetora e em elementos da bomba (bicos injetores), problemas de partida a frio, danos na câmara de combustão e economia (quilometragem X consumo).



Figura 14. Fotografia do caminhão bi-trem Iveco monitorado.

3.5.5 Planejamento de uma planta para produção industrial de biodiesel

A partir dos resultados obtidos na planta-piloto foi possível idealizar uma planta para operar de 20.000 a 40.000 litros diários. Esta planta teve como principais premissas:

- a. Redução do consumo de energia elétrica: geração de vapor em caldeira;
- b. Melhora na agitação: modificação no sistema de agitação do reator principal
- c. Recuperação do metanol: destilação a vácuo
- d. Recuperação da glicerina: destilação comum
- e. Processamento em batelada com dois reatores operando em paralelo
- f. Decantação em tanque separado
- g. Uso de centrífugas
- h. Uso alternativo de adsorventes na purificação do biodiesel.

**Capítulo 4 –
apresentação e
discussão dos
resultados**

4. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

4.1 Caracterização das matérias-primas

As matérias-primas usadas (sebo bovino e óleo de frango) foram caracterizadas primeiramente através da determinação do índice de acidez, índice de iodo e cromatografia em fase gasosa. Os resultados das análises para o índice de acidez das amostras estão apresentados na **Tabela VIII**. As amostras foram codificadas como A, B, C, D e E sem identificar o nome comercial do frigorífico, sendo indicado apenas o nome do frigorífico escolhido ao final da avaliação preliminar. Quanto às amostras de óleo de frango, cuja coleta só foi realizada após o desenvolvimento do processo com a amostra de sebo bovino, as amostras do óleo de frango foram coletadas de um único abatedouro de aves, por ser o único da região com processamento de gordura adequado aos objetivos do trabalho, sendo também coletadas 10 amostras, cujo resultado se encontra na **Tabela VIII**.

Tabela VIII. Índice de acidez das amostras de sebo bovino e óleo de frango

Frigoríficos	Coletas de amostras										Média	DVP
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		
Sebo A	1,0	0,9	0,9	0,7	0,5	0,4	0,4	0,6	0,4	0,8	0,7	0,2
Sebo B	2,3	2,1	1,8	1,4	3,5	2,3	1,9	2,5	1,0	1,3	2,0	0,7
Sebo C	5,3	3,3	4,5	6,3	4,2	1,8	3,5	3,5	4,8	5,4	4,3	1,3
Sebo D	1,4	1,2	2,1	1,7	2,0	2,3	2,5	1,8	1,0	1,2	1,7	0,5
Sebo E	1,2	1,3	0,9	1,5	1,9	1,3	2,0	1,2	0,8	0,9	1,3	0,4
Frango	0,7	0,4	0,6	0,7	0,5	0,4	0,4	0,6	0,4	0,6	0,5	0,1

A partir da análise destes resultados, optou-se pela utilização de amostras de sebo do frigorífico A (Frigorífico Extremo Sul Ltda, localizado na rodovia BR 116, km 526, estrada Pelotas/Jaguarão, no município de Capão do Leão/RS). Apenas este

frigorífico manteve o índice de acidez abaixo de 1,0 (com apenas um valor igual a 1,0), o que caracteriza boa qualidade de uma matéria-prima para produção de biodiesel via catálise básica. A acidez das amostras de gordura de frango, em todas as determinações ficou abaixo de 1,0 e sensivelmente menor que todas as amostras de sebo coletadas.

Os índices de iodo das matérias-primas (sebo bovino e óleo de frango) foram de 41,52 e 86,67 g I₂/100 g de amostra, respectivamente. Este índice indica o número de insaturações nas moléculas da gordura e ao se comparar o sebo com o óleo de frango, constata-se que o sebo tem menor número de insaturações, ou seja, apresenta maior teor de ácidos carboxílicos saturados, que o óleo de frango. Este número indica que o sebo tem uma maior tendência à solidificação, fato que é observado na prática, pois em temperaturas da ordem de 15 a 20 °C, o sebo apresenta-se sólido enquanto a gordura de frango é líquida por isso é denominada de óleo de frango.

A **Figura 15** apresenta os cromatogramas do sebo bovino e do óleo de frango após derivatização dos ácidos graxos.

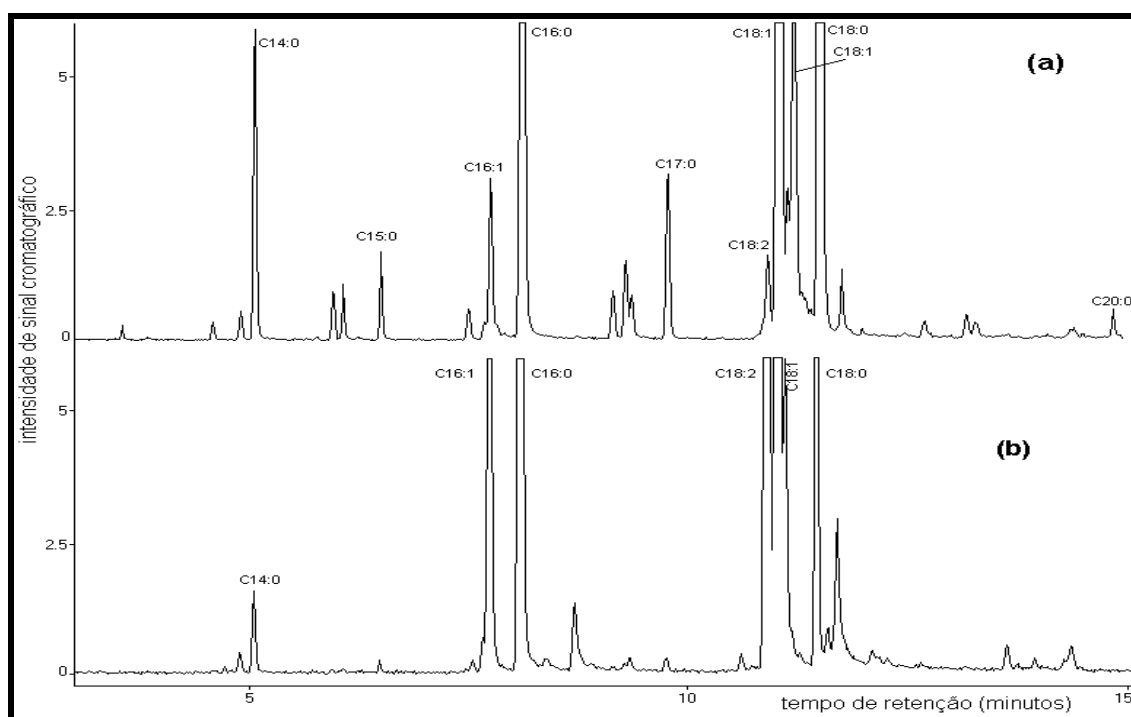


Figura 15. Cromatogramas (GC/MS) do sebo bovino (a) e do óleo de frango (b) Condições cromatográficas descritas capítulo 3, item 3.3.4, página 50.

Os picos assinalados nessas figuras, descritos na **Tabela IX**, correspondem aos ésteres metílicos das duas amostras, uma vez que a matéria-prima foi derivatizada com $\text{BF}_3/\text{Metanólico}$ para melhor caracterizar o perfil cromatográfico dos ácidos graxos. Os ácidos graxos também foram quantificados e a **Tabela IX** apresenta estes resultados.

Tabela IX. Composição qualitativa e quantitativa dos ésteres metílicos nas matérias- primas estudadas

Pico	t_R	Nome Ácido (*)	Fórmula(**)	Composição percentual	
				Sebo	Frango
1	5,05	C14:0 Mirístico	$\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{O}_2$	2,78	0,51
2	6,50	C15:0 Pentadecanóico	$\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2$	0,93	0,14
3	7,76	C16:1 Palmitoléico	$\text{C}_{17}\text{H}_{32}\text{O}_2$	1,90	6,01
4	8,13	C16:0 Palmítico	$\text{C}_{17}\text{H}_{34}\text{O}_2$	26,2	22,9
5	9,79	C17:0 Heptadecanóico	$\text{C}_{19}\text{H}_{32}\text{O}_2$	1,74	nd
6	10,93	C18:2 Linoleico	$\text{C}_{19}\text{H}_{34}\text{O}_2$	0,76	21,9
7	11,07	C18:1 Oléico (isômero cis)	$\text{C}_{19}\text{H}_{36}\text{O}_2$	30,1	39,4
8	11,15	C18:1 Elaídico (isômero trans)	$\text{C}_{19}\text{H}_{36}\text{O}_2$	1,74	2,92
9	11,54	C18:0 Esteárico	$\text{C}_{19}\text{H}_{38}\text{O}_2$	33,7	6,24
10	14,88	C20:0 Araquídico	$\text{C}_{21}\text{H}_{42}\text{O}_2$	0,30	nd
Total de saturados				65,5	29,8
Total de insaturados				34,5	70,2

(*) presentes na forma de ésteres metílicos; (**) fórmula molecular do éster metílico; nd= não detectado

Através da cromatografia gasosa, foi possível identificar e quantificar os componentes específicos das matérias-primas. Os resultados da análise qualitativa de cada gordura e seus ésteres metílicos produzidos demonstraram claramente que as amostras analisadas apresentaram perfis cromatográficos bastante semelhantes, com algumas diferenças quantitativas.

Os resultados apresentados na **Tabela IX** demonstraram claramente que o sebo bovino tem maior percentual de ácido esteárico (na forma de éster metílico), enquanto a gordura de frango tem como composto majoritário o ácido oléico.

Outra diferença considerada importante entre estas amostras está no teor de ácido linoleico (ômega 6) cuja concentração na gordura de frango é cerca de 30 vezes maior do que no sebo bovino.

A **Figura 16** apresenta um gráfico comparativo das quantidades relativas dos ácidos graxos totais e a distribuição dos ésteres metílicos, saturados e insaturados, para fins de comparação.

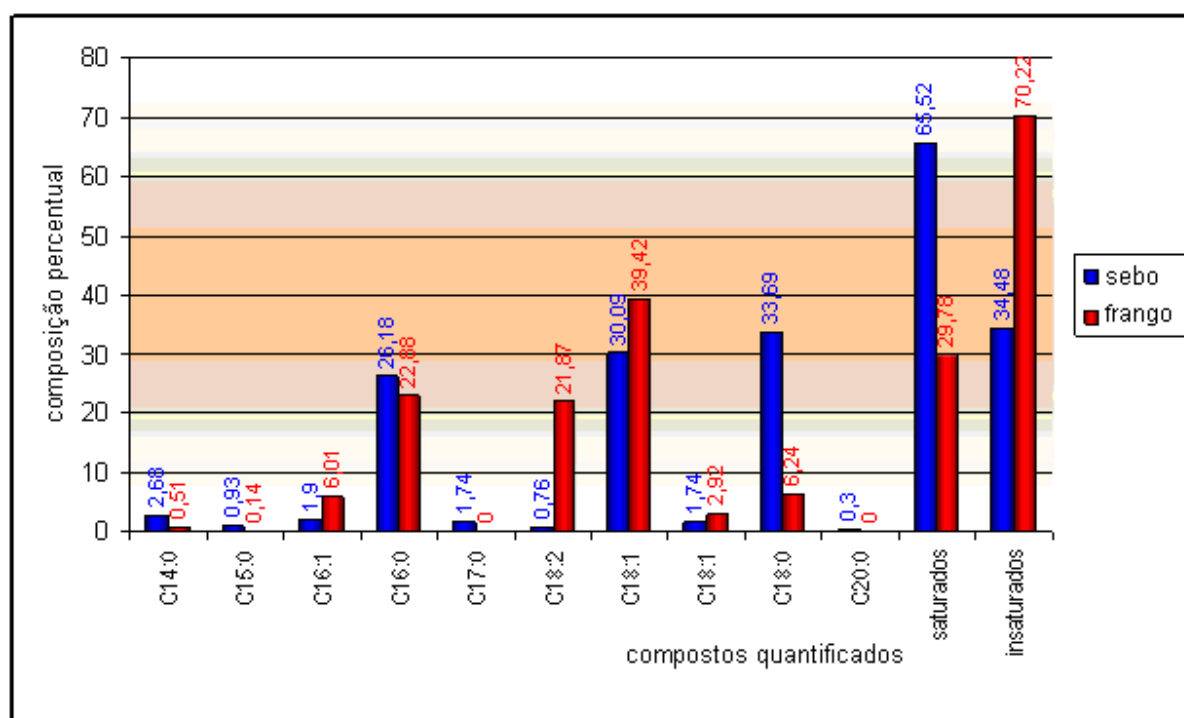


Figura 16. Distribuição quantitativa dos ésteres e do total de ésteres metílicos saturados e insaturados nas duas amostras.

Como se pode observar tanto na **Tabela IX**, como na **Figura 16** a distribuição quantitativa do total de ésteres metílicos saturados e insaturados nas diferentes amostras é bastante diferente para o óleo de frango e para o sebo bovino. A razão insaturados:saturados é 35:65 para gordura bovina, enquanto que a mesma relação é 70:30 para óleo de frango. Estes resultados estão de acordo com aqueles obtidos através da determinação do índice de iodo para as matérias-primas utilizadas, conforme já foi discutido nos itens anteriores. Também pode se observar a predominância dos compostos derivados de ácidos graxos com 18 átomos de carbono, em ambas amostras.

4.2 Processo de produção do biodiesel em laboratório

4.2.1 Planejamento experimental para o sebo bovino

Os valores dos rendimentos obtidos no planejamento experimental delineado no item 3.4.1 são apresentados na **Tabela X**, em termos de percentual em massa, ou conversão (razão entre a massa de biodiesel formado e a massa de óleo usada).

Tabela X. Resultados obtidos no planejamento experimental proposto, em termos de rendimento percentual em massa.

Exp	X ₁ (min)	X ₂ (g)	X ₃ (%)	Rendimento %
1	15 (-)	3 g (-)	30 g (-)	73,4
2	45 (+)	3 g (-)	30 g (-)	78,2
3	15 (-)	5 g (+)	30 g (-)	72,2
4	45 (+)	5 g (+)	30 g (-)	81,2
5	15 (-)	3 g (-)	50 g (+)	87,4
6	45 (+)	3 g (-)	50 g (+)	96,9
7	15 (-)	5 g (+)	50 g (+)	88,4
8	45 (+)	5 g (+)	50 g (+)	97,3
9a (*)	30 (0)	4 g (0)	40 g (0)	95,2
9b (*)	30 (0)	4 g (0)	40 g (0)	97,2
9c (*)	30 (0)	4 g (0)	40 g (0)	95,9

(*) ponto central realizado em triplicata

Como medida da eficiência do processo usou-se apenas os valores de conversão, pois este é um dos principais parâmetros para que se desenvolva o processo em uma usina-piloto, e após em uma planta industrial. Verificou-se que a região central do planejamento (t = 30 min; KOH = 4 g e metanol = 40 g) apresentou a melhor condição de trabalho. Este resultado era esperado, mas não havia nenhum trabalho na literatura que comprovasse através de um planejamento estatístico tal

condição. O desvio padrão obtido para este ponto (triplicata de injeção, $dvp\% = 1,0\%$) pode ser considerado bastante adequado em se tratando de amostras complexas e usando reagentes comerciais (metanol, KOH e H_3PO_4).

Na **Tabela X** se observa que, com o aumento da quantidade de metanol e tempo de reação (experimento 6), o rendimento aumenta. Apesar dessa constatação, optou-se pelo ponto médio (experimento 9), pois nessas condições tem-se um menor tempo de processamento, menor quantidade de massa de metanol e o rendimento não apresentou diferenças significativas.

Quanto ao catalisador (KOH), observa-se que ele não exerce grande influência no processo, pois nas condições 6 e 8, onde as variáveis tempo e metanol são constantes, o aumento da quantidade de KOH não influenciou de modo significativo o rendimento.

O planejamento experimental foi de grande importância para o desenvolvimento do trabalho, tanto em escala laboratorial como principalmente em escala semi-industrial (usina-piloto). O resultado deste estudo é de grande relevância em termos industriais, pois a economia de tempo e metanol possibilitará ganhos econômicos e ambientais, na produção de biodiesel.

4.2.1.1 Resultados da aplicação do planejamento experimental para o óleo de frango

Para a amostra de óleo de frango, aplicou-se a mesma condição do ponto médio (condição 9, **Tabela X**), obtendo-se como resultado um valor de rendimento médio de 83,7 (desvio padrão de 4,4%).

O biodiesel de óleo de frango, após cerca de 24 horas (1 dia) de produção, tende à formação de um precipitado, que pode ser explicado pela possível presença de fosfolipídios e proteínas comuns neste tipo de gordura, derivado do processo de produção. Este precipitado exige uma etapa de filtração adicional, que pode acarretar algumas perdas, explicando o menor rendimento obtido para o óleo de frango. Além disso, o óleo original apresentou-se mais impuro que o sebo bovino (observação visual), como pode ser comparado através da **Figura 17**.



Figura 17. Fotografias de uma amostra **(a)** de sebo bovino e uma amostra **(b)** de óleo de frango.

Para uma melhor visualização, a **Figura 18** apresenta fotos ilustrativas das etapas de transesterificação e purificação do biodiesel, usando como exemplo o sebo bovino, onde se observa a decantação e separação das fases biodiesel/glicerol **(18(a))** e **(b))** e a separação das fases biodiesel/água **(18(c))**.

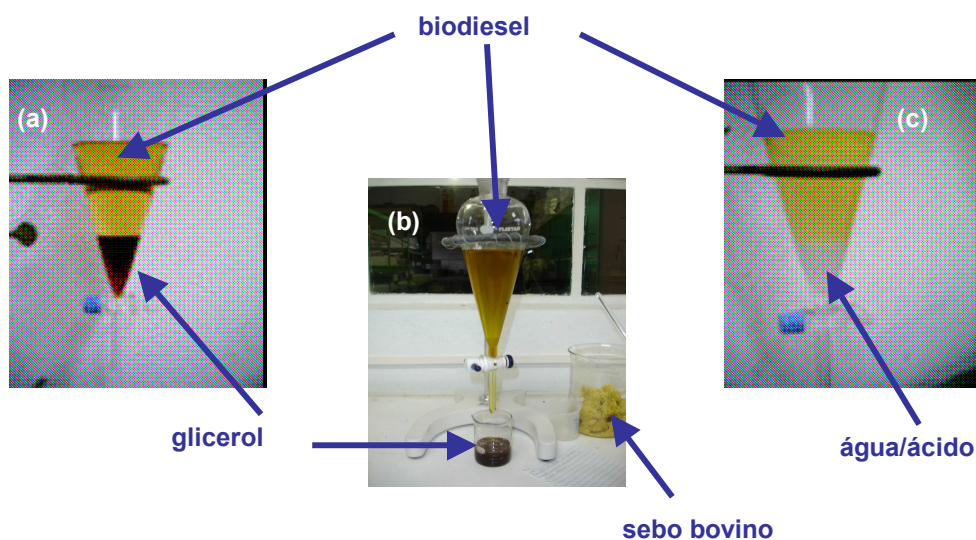


Figura 18. Fotografias das etapas de purificação do biodiesel: **(a)** decantação biodiesel/glicerol, **(b)** separação biodiesel/glicerol e **(c)** separação biodiesel/água.

4.2.2 Produção de biodiesel em escala laboratorial

4.2.2.1 Caracterização do biodiesel

A **Tabela XI** apresenta os resultados obtidos para as análises realizadas em triplicata, nas amostras de biodiesel de sebo bovino e de óleo de frango, produzidas em escala laboratorial.

Tabela XI. Caracterização do biodiesel de sebo bovino e de óleo de frango, segundo alguns ensaios presentes na norma 42 da ANP

Ensaio/limite	Sebo					Frango				
	1	2	3	média	dvp%	1	2	3	Média	dvp%
IA (0,8%)	0,67	0,88	0,75	0,77	0,09	0,64	0,56	0,47	0,56	0,07
II (anotar)	44,8	45,2	43,9	44,6	0,54	79,6	80,3	80,8	80,3	0,47
MeOH (0,5%)	0,10	nd	0,05	0,05	0,04	0,13	0,05	0,03	0,07	0,04
PF (100°C)	118	123	121	121	2,05	110	117	126	118	6,55
Ésteres (> 93%)	96,5	95,2	94,6	95,4	0,79	92,8	94,3	94,9	94,0	0,88

IA = índice de acidez; II = índice de iodo; MeOH = teor de metanol residual; PF = ponto de fulgor; ésteres = teor de ésteres; dvp% = desvio padrão percentual; nd= não detectado

Nesta **Tabela**, pode-se observar que os resultados para o índice de iodo, estão em conformidade com o índice de iodo determinado para as matérias-primas, indicando também maior teor de insaturações para o biodiesel de frango.

Os outros ensaios (índice de acidez, metanol residual, ponto de fulgor e teores de ésteres) feitos com as amostras de biodiesel indicam que estas se encontram dentro dos limites de especificação presentes na Resolução 42 da ANP, podendo ser consideradas aprovadas para comercialização. As demais medidas desta resolução não foram efetuadas por se considerar que estes índices são suficientes para garantir a qualidade do produto.

A **Figura 19** apresenta os cromatogramas do biodiesel obtido a partir do sebo bovino e do óleo de frango. A quantificação e identificação dos ácidos graxos estão apresentadas na **Tabela XII**.

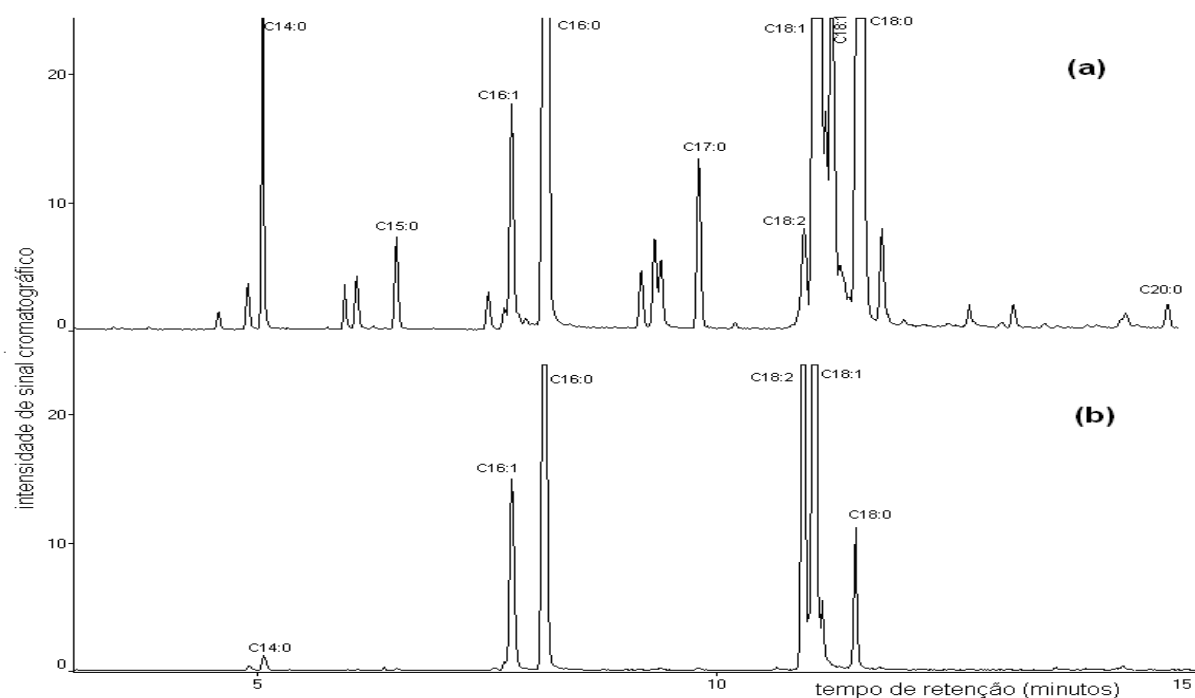


Figura 19. Cromatogramas (GC/MS) do biodiesel de sebo bovino (a) e do óleo de frango (b). Condições cromatográficas descritas capítulo 3, item 3.3.4.

Tabela XII. Composição qualitativa e quantitativa dos ésteres metílicos no biodiesel produzido em escala laboratorial.

Pico	t _R	Nome	Ácido (*)	Fórmula(**)	Composição percentual	
					Biosebo	Biofrango
1	5,05	C14:0	Mirístico	C ₁₅ H ₃₀ O ₂	2,76	0,76
2	6,50	C15:0	Pentadecanóico	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	0,79	0,14
3	7,76	C16:1	Palmitoléico	C ₁₇ H ₃₂ O ₂	2,14	7,37
4	8,13	C16:0	Palmítico	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	24,5	23,0
5	9,79	C17:0	Heptadecanóico	C ₁₉ H ₃₂ O ₂	1,59	Nd
6	10,93	C18:2	Linoleico	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	0,74	21,2
7	11,07	C18:1	Oléico (isômero cis)	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	29,7	39,8
8	11,15	C18:1	Elaídico (isôm. trans)	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	1,90	3,03
9	11,54	C18:0	Estearico	C ₁₉ H ₃₈ O ₂	35,7	4,80
10	14,88	C20:0	Araquídico	C ₂₁ H ₄₂ O ₂	0,25	nd
Total de saturados					65,6	28,7
Total de insaturados					34,4	71,4

(*) presentes na forma de ésteres metílicos; (**) fórmula molecular do éster metílico; nd= não detectado

Os resultados da análise qualitativa e quantitativa foram muito semelhantes aos obtidos para as matérias-primas brutas, por esta razão valem as mesmas considerações feitas no **item 4.1, Figuras 15 e 16 e Tabela IX**.

4.3 Processo de produção do biodiesel em escala semi-industrial

4.3.1 Otimização do processo de produção do biodiesel de sebo bovino

A **Tabela XIII** apresenta os principais resultados em termos de equilíbrio de massa do processo global de produção de biodiesel de sebo bovino e a conversão para (10) dez produções feitas durante o ano de 2007. A média das análises em produções é citada na última coluna com finalidade ilustrativa.

O processo de produção de biodiesel pode ser considerado eficiente porque a conversão (medida pela razão em massa biodiesel/sebo) alcançou valores que variam de 86 a 105,9% com um valor médio de 96,3%. Só dois experimentos obtiveram uma conversão abaixo de 90%.

O alto rendimento de glicerol é devido, possivelmente, a presença de contaminantes como o excesso de metanol (o qual não é recuperado neste processo), catalisador, ácido fosfórico, sebo bovino e biodiesel residual. Este excesso de metanol em um procedimento com boa viabilidade econômica deveria ser recuperado ao término do processo e reutilizado.

Em relação ao alto consumo de água é necessário explicar que além dos 180 kg usados na lavagem do biodiesel, uma quantidade relativamente grande é necessária para lavagem e remoção de obstruções do sistema de canos e do reator da usina, considerando que o processo é praticamente manual. Todas as águas de lavagem foram armazenadas juntas para serem conduzidas ao tratamento adequado.

Tabela XIII: Balanço de massa da produção de biodiesel de sebo e rendimentos obtidos em escala semi-industrial

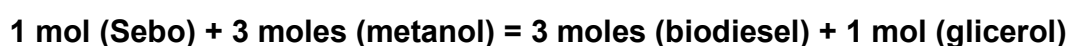
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	média
Quantidade reagentes (kg)											
gordura	743	743	558	717	551	628	609	565	679	696	648,9
metanol	141	191	141	181	139	159	154	131	171	176	158,4
KOH	14,8	15	11,1	14,3	11	12,5	12	14,3	13,6	14	13,26
ácido Fosfórico	1,0	1,0	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,2	0,2	0,5	0,5
Água	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180
Quantidade consumida de reagentes (kg)	1080,8	1132,0	893,6	1096,8	886,5	986,0	962,5	898,5	1052,8	1076,5	1006,6
Produtos (kg)											
biodiesel	685	699	591	665	570	560	524	568	650	720	623,2
glicerina	136	135	97	120	98	100	99	92	115	110	110,2
água de lavagem (*)	252	251	356	420	260	248	268	262	251	220	278,8
Quantidade de produtos formados, (kg)	1073,0	1085,0	1044,0	1205,0	928,0	908,0	891,0	922,0	1016,0	1050,0	1012,2
Conversão(%) (**)	92,2	94,1	105,9	92,7	103,4	89,2	86,0	100,5	95,7	103,4	96,,3
Propriedades do Biodiesel											
IA (mg KOH/g)	0,8	0,5	0,7	0,9	0,3	1,0	0,9	0,8	0,6	0,7	0,7
Ésteres (%)	97,0	95,0	93,0	92,0	97,0	94,0	93,0	95,0	96,0	97,0	94,9
MeOH (%)	0,3	0,5	0,1	0,5	0,1	0,5	0,3	0,2	0,1	0,1	0,3
II (g I ₂ /100 g)	41,8	40,9	42,3	40,5	41,5	41,6	41,6	41,2	41,7	41,8	41,5

(*) incluindo outros procedimentos como lavagem dos canos e de todo maquinário operacional; (**) Conversão medida em massa de biodiesel produzido em relação à massa de gordura usada

Analisando a **Tabela XIII**, verifica-se que o total de ésteres variou de 92 a 97%, com um valor médio de 94,9%, e o metanol residual variou de 0,1 a 0,5% (valor médio = 0,27%). Ambos os resultados indicam que o biodiesel é de boa qualidade, mostrando com isso a possibilidade do seu uso em motores de ciclo-diesel. Além disso, a composição química (identificação e quantificação dos ésteres) do biodiesel de sebo obtido na planta-piloto foi idêntica àquela encontrada para o biodiesel de sebo em escala laboratorial (**Tabela XII**).

Para avaliar a conversão molar do processo, ou seja, a eficiência do mesmo é necessário calcular o peso molecular médio do sebo e do biodiesel de sebo. Para isso e considerando que a composição química do sebo e do biodiesel de sebo foi muito semelhante, como pode ser visto na comparação das **Tabelas IX e XII**, pode-se usar uma média desta composição e realizar os cálculos que estão apresentados na **Tabela XIV** a seguir. Encontrou-se um peso molecular médio de 287,8 g mol⁻¹ para o biodiesel de sebo e 858,5 g mol⁻¹ para o sebo.

A reação geral da produção de biodiesel pode ser escrita como:



Considerando o peso molecular de glicerol (92 g mol⁻¹) e metanol (32 g mol⁻¹) e os dados de **Tabela XIII e XIV**, foi possível construir a **Tabela XV** para cada experimento realizado com sebo bovino e estabelecer o balanço teórico, a partir dos valores médios de peso molecular do biodiesel e do sebo pela seguinte relação:

$$858,8 \text{ g mol}^{-1} + 3 \times 32 \text{ g mol}^{-1} = 3 \times 287,6 \text{ g mol}^{-1} + 92 \text{ g mol}^{-1}$$

Se considerarmos, entretanto, o total de experimentos e a quantidade média de sebo bovino usado em cada experimento (aproximadamente 800 moles), seriam gastos 2400 moles de metanol e seriam produzidos 2400 moles de biodiesel e 800 moles de glicerol. Porém, a relação molar de metanol não foi a ideal (3 x número de moles de sebo) porque se optou por um excesso de metanol (razão molar = 6) e espera-se um excesso de 2400 moles de metanol em relação à quantidade estequiométrica, como é sugerido na literatura [5], para garantir o deslocamento do equilíbrio na direção dos produtos.

Tabela XIV. Composição molecular do sebo bovino e seu respectivo biodiesel

Ácido	C%			Sebo bovino			Biodiesel		
	sebo	biosebo	Média (%)	FM ácido	PM	Massa	FM éster	PM	Massa
Mirístico	2,68	2,76	2,72	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	228	6,2	C ₁₅ H ₃₀ O ₂	242	6,6
Pentadecanóico	0,93	0,79	0,86	C ₁₅ H ₃₀ O ₂	242	2,1	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	256	2,2
Palmitoleico	1,90	2,14	2,02	C ₁₆ H ₃₀ O ₂	254	5,1	C ₁₇ H ₃₂ O ₂	268	5,4
Palmitico	26,2	24,5	25,3	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	256	65	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	270	68
Heptadecanóico	1,74	1,59	1,67	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	270	4,5	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	284	4,7
Linoleico	0,76	0,74	0,75	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	280	2,1	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	294	2,2
Oleico (isômero cis)	30,1	29,7	29,9	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	282	84	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	296	88
Elaidico (isômero trans)	1,74	1,90	1,82	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	282	5,1	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	296	5,4
Estearico	33,7	35,7	34,7	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	284	98	C ₁₉ H ₃₈ O ₂	298	103
Araquídico	0,30	0,25	0,28	C ₂₀ H ₄₀ O ₂	312	0,9	C ₂₁ H ₄₂ O ₂	326	0,9
PMT						273,5	287,6		
Peso Molecular do sebo bovino = 3 (PM _{ácido}) + PM _{glicerina} - 3 (PM _{água})						858,5			

C (%) = percentual em massa de cada composto no biodiesel e no sebo bovino (obtidos a partir dos dados cromatográficos); FM = fórmula molecular; PM = Peso molecular em g/mol; Massa % = C% x PM = massa de cada éster na mistura; PMT = peso molecular total dos ácidos no sebo e dos ésteres no biodiesel

Tabela XV. Balanço molar da produção de biodiesel de sebo nos experimentos da planta-piloto

		Experimentos (massa em quilogramas)										
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	média
gordura (PM = 858,5 g mol ⁻¹)		743	743	558	717	551	628	609	565	679	696	648,9
metanol (PM = 32 g mol ⁻¹)		141	191	141	181	139	159	154	131	171	176	158,4
biodiesel (PM = 287,6 g mol ⁻¹)		685	699	591	665	570	560	524	568	650	720	623,2
glicerina (PM = 92 g mol ⁻¹)		136	135	97	120	98	100	99	92	115	110	110,2
Conversão em massa		92,2	94,1	105,9	92,7	103,4	89,2	86	101	95,7	103	96,3
número de moles reais	sebo	865	865	650	835	642	732	709	658	791	811	756
	metanol	4406	5969	4406	5656	4344	4969	4813	4094	5344	5500	4950
	biodiesel	2382	2430	2055	2312	1982	1947	1822	1975	2260	2503	2167
	glicerina	1478	1467	1054	1304	1065	1087	1076	1000	1250	1196	1198
número de moles ideais	sebo	865	865	650	835	642	732	709	658	791	811	756
	metanol	2595	2595	1949	2505	1925	2194	2127	1974	2372	2431	2267
	biodiesel	2595	2595	1949	2505	1925	2194	2127	1974	2372	2431	2267
	glicerina	865	865	650	835	642	731	709	658	791	810	756
Δn (**)	sebo	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	metanol	1811	3373	2457	3152	2419	2775	2685	2120	2972	3069	2683
	biodiesel	-214	-165	106	-192	57	-247	-305	1	-112	72	-100
	glicerina	613	602	405	469	424	356	367	342	459	385	442
Conversão molar		91,8	93,6	105,4	92,3	103,0	88,8	85,6	100,1	95,3	103,0	95,6

nº de moles reais: obtidos pelo processo; nº de moles ideais = previstos pela equação geral; Δn = diferença entre o processo ideal e o real

Retornando à **Tabela XV** e usando o valor médio de moles, para um processo eficiente deveríamos obter 2267 moles de ésteres e foram obtidos 2167 moles, enquanto que para o glicerol deveriam ser obtidos 756 mol e foi obtido 1198 mol. A conversão percentual em massa era de 96,3%, correspondendo a uma conversão molar de 95,6% (número de moles reais em relação ao número de moles ideais, conforme **Tabela XV**), o qual, aliado à quantidade de ésteres do biodiesel (94,9%, **Tabela XIII**) indica que o biodiesel é de boa qualidade e contém poucos contaminantes.

4.3.2 Propriedades do biodiesel de sebo bovino

A **Tabela XIII** apresenta também os resultados da determinação de algumas propriedades do biodiesel para cada batelada (10), como teor de metanol residual, Índice de acidez e de iodo.

O Índice de acidez também permaneceu na taxa de biodiesel comercializável, quer dizer, abaixo de 1,0 com uma única batelada com um Índice de acidez igual a 1,0.

O Índice de iodo variou de 40,54 a 42,3 g I₂/100 g de amostra, indicando um alto grau de saturação dos ésteres metílicos de ácidos graxos. Este resultado era esperado devido ao estado físico do sebo bovino à temperatura ambiente, sendo também uma das principais desvantagens do uso do sebo bovino, principalmente em países de clima frio, como matéria-prima para produção de biodiesel. Entretanto, como o biodiesel será utilizado em uma mistura com diesel de petróleo, este problema pode ser resolvido.

A Resolução 42 da ANP não determina um limite para o índice de iodo do biodiesel. Entretanto, a norma europeia EN 14214 estipula um valor máximo de 120 g I₂/100 g para o biodiesel. Não há registro de valor mínimo porque a preocupação associada ao índice de iodo está na estabilidade à oxidação e quanto maior o número de duplas ligações, maior a tendência à oxidação. Lebedevas e colaboradores [115] realizaram análises para avaliar o índice de iodo dos ésteres metílicos provenientes dos óleos de linhaça e colza e, encontraram valores 176,2 e 116,3 g I₂/100 g, respectivamente. Porém para os ésteres metílicos obtidos do sebo bovino e banha de porco encontraram valores de 51,5 e 64,9 g I₂/100 g, respectivamente.

Lang e colaboradores [122] desenvolveram pesquisas, nas quais foram medidos os índices de iodo de alguns ésteres metílicos obtidos de óleos vegetais. Entre eles estão os ésteres de canola (115,0), linhaça (210,0), colza (108,0) e girassol (141,0), que apresentaram valores de índice de iodo bastante diferentes entre si.

O valor encontrado neste trabalho para o biodiesel de sebo (variando de 40,5 a 42,3 com um valor médio de 41,5 g I₂/100 g) está, portanto bastante abaixo dos óleos vegetais porém próximo, um pouco inferior, ao valor descrito na literatura para sebo bovino (51,5 I₂/100 g).

A **Tabela XVI** apresenta os resultados de outras propriedades tais como densidade, viscosidade, ponto de ignição, ponto de entupimento e faixa de destilação, sódio, potássio e sabões, sendo escolhido o biodiesel produzido no experimento 5 (**Tabela XIII**) para fornecer as amostras para estas determinações devido à sua alta conversão em ésteres.

Analisando a **Tabela XVI** é possível perceber que as quantidades de potássio e sódio permaneceram abaixo do limite para as normas brasileiras de biodiesel (10 mg kg⁻¹ na Resolução 42 da ANP). Também o valor encontrado para quantidade de sabões considera-se mínimo (76,06 ppm), sendo que esse contaminante faz parte do grupo de contaminação total que não tem um limite estipulado pela Resolução 42 da ANP. Com base nos resultados obtidos nestes três testes, foi possível observar que o processo de lavagem utilizado na produção do biodiesel foi eficiente, não deixando resíduos de catalisador e de sabões.

As outras propriedades dos combustíveis (densidade, viscosidade, ponto de ignição, ponto de entupimento, faixa de destilação e índice de cetanos) foram medidas para o biodiesel puro (B100) e para a mistura B2 (2% de biodiesel adicionado ao diesel). Os valores obtidos mostraram também um bom desempenho. O ponto de entupimento foi a única propriedade que apresentou resultado desfavorável, confirmando então os resultados obtidos para o Índice de iodo, ou seja, elevado índice de saturação do sebo.

Tabela XVI. Propriedades do biodiesel obtidas no experimento 5 (Tabela XIII)

Propriedade	Método	Limites* (D e B2)	Diesel**	Biodiesel	B2
Densidade (20°C kg L ⁻¹)	ABNT NBR 14065	0,820 a 0,865	0,844	0,872	0,844
Ponto de fulgor (min., °C)	ABNT NBR 14598	Min. 38,0	40,7	156,7	43,0
Viscosidade cinemática (40°C, mm ² s ⁻¹)	ABNT NBR 10441	2,0 a 5,0	2,7	5,3	2,7
Ponto de entupimento (max., °C)	ASTM D 6371	Anotar	-15,3	14,3	-11,7
Curva de Destilação (°C)	ASTM D 86	--			
Temperatura inicial (°C)		---	137,6	307,1	135,7
10%			172,1	325,7	176,0
50%		---	267,0	331,0	270,7
90%		360 max	372,1	343,0	363,1
Temperatura Final (°C)		---	400,1	344,4	400,9
Índice de cetano	ASTM D-4737		46,52	60,35	47,15
Na (mg kg ⁻¹)	EN 14108	10 max	--	1,63 ± 0,52	--
K (mg kg ⁻¹)	EN 14109	10 max	--	< 0,50	--
Sabões (ppm)	AOCS***	Anotar	--	76,06	--

(*) Limites na Legislação Brasileira para o Diesel (D) e para 2% de biodiesel em misturas biodiesel/diesel (B2)

(**) Diesel de petróleo usado para comparação

(***) Método AOCS Cc 17-79, sabão em óleo

4.3.2.1 Densidade

A medida da densidade, também conhecida como massa específica, tem o objetivo de restringir o uso de algumas matérias-primas para a produção de biodiesel [86]. A densidade e outras características como volatilidade e viscosidade são normalmente independentes e elas mostram uma grande influência em processos como a injeção de combustível e sua preparação para a ignição automática [87].

O biodiesel puro apresentou densidade ($0,872 \text{ kg L}^{-1}$) acima do limite estipulado para o diesel metropolitano ($0,820$ a $0,865 \text{ kg L}^{-1}$), enquanto que para a mistura B2 o valor da densidade foi igual a do diesel usado como referência ($0,844 \text{ kg L}^{-1}$).

A literatura indica que o diesel mineral e o biodiesel apresentam densidades muito semelhantes, porém deve ser levado em consideração que a massa específica do biodiesel varia em função da matéria-prima utilizada na produção do mesmo [166].

Kaul e colaboradores [167] efetuaram um trabalho onde foi avaliada a massa específica de ésteres alquílicos obtidos através da transesterificação do óleo de plantas de origem indiana com metanol. A densidade do biodiesel de cada uma dessas plantas foi comparada com a densidade do petrodiesel e seus valores variaram de $0,875$ a $0,893 \text{ kg L}^{-1}$, sendo que a densidade do petrodiesel usado para comparação foi de $0,879 \text{ kg L}^{-1}$.

Rakopoulos e colaboradores [168] realizaram testes que avaliaram a densidade do óleo e do biodiesel de algodão. O valor de massa específica do óleo (910 Kg m^{-3}) ficou bem acima do valor do diesel usado como referência (840 Kg m^{-3}), porém a massa específica determinada no biodiesel de algodão (885 Kg m^{-3}) apresentou um valor próximo ao do diesel mineral.

4.3.2.2 Viscosidade cinemática

A viscosidade cinemática é a medida da resistência interna ao escoamento de um combustível [87]. Esta propriedade é considerada uma das mais importantes, pois ela influencia na operação de injeção de combustível no motor, principalmente

em baixas temperaturas, quando o aumento da viscosidade afeta a fluidez do combustível [153,169,170]. O controle da viscosidade tem como objetivo permitir a boa atomização do óleo e preservar suas características lubrificantes. Os altos valores de viscosidade podem levar a outros problemas como desgaste das partes lubrificadas do sistema de injeção, vazamento da bomba de combustível, atomização incorreta na câmara de combustão e carbonização nos pistões [87,151,170].

Esta propriedade físico-química também pode ser usada para selecionar o perfil da matéria-prima ou dos ácidos graxos usados na produção do biocombustível [86,89-92]. A redução da viscosidade é a razão principal por que os ésteres de ácidos graxos de óleos e gorduras são usados como combustível, e não o óleo ou gordura pura [86,88]. A viscosidade do biodiesel é ligeiramente maior que a do Diesel de petróleo, mas aproximadamente uma ordem de magnitude menor que do óleo vegetal ou gordura de origem [171].

Ramadas e colaboradores [172] realizaram um experimento, no qual foi medida a viscosidade do biodiesel metílico originado do óleo de seringueira ($5,81 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$). O valor encontrado foi comparado com as viscosidades de biocombustíveis provenientes de outros óleos vegetais como colza ($4,5 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$), algodão ($4,0 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$) e soja ($4,08 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$).

Turrio-Baldassarri e colaboradores [173] efetuaram testes para determinar a viscosidade cinemática do biodiesel de colza e da mistura B20 de colza com diesel convencional. De acordo com as análises, o diesel apresentou a menor viscosidade ($2,9 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$) depois foi a mistura B20 ($3,1 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$) que demonstrou um valor próximo do diesel e por último a viscosidade do biodiesel B100 ($3,5\text{-}5,0 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$) com valores um pouco mais altos.

Os ésteres metílicos de sebo bovino, como mencionado anteriormente, apresentam na sua composição um alto conteúdo de ácidos graxos saturados, logo, a viscosidade encontrada para o biodiesel de sebo puro ($5,3 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$) foi um pouco maior que o limite de viscosidade estabelecido para o diesel de petróleo. Entretanto, a mistura B2 apresentou viscosidade dentro dos parâmetros estipulados para o diesel convencional ($2,7 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$).

De acordo com a literatura [172,173] é possível dizer que a viscosidade determinada para o biodiesel de sebo apresentou um valor menor que a do biodiesel

de seringueira ($5,8 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$) e um pouco maior que a dos ésteres metílicos de colza, algodão e soja.

4.3.2.3 Ponto de fulgor

O ponto de fulgor é a temperatura menor na qual o combustível quando é aquecido, abaixo de condições controladas, gera uma alta quantidade de vapores para formar com o ar uma mistura capaz de inflamar [94].

Esta propriedade é um indicativo das precauções que devem ser tomadas durante a manipulação, transporte e armazenamento do combustível [87], com respeito ao biodiesel, a especificação do ponto de fulgor tem como objetivo determinar o limite da quantidade de álcool neste combustível.

De acordo com ANP, o limite mínimo para ponto de fulgor é 38°C . Porém o diesel convencional apresenta um ponto de fulgor normalmente variável (54 a 71°C), enquanto o biodiesel apresenta um ponto de fulgor acima de 93°C . Por conseguinte, o biodiesel é considerado um combustível mais seguro que o diesel, em relação ao transporte, armazenamento e manuseio no que se refere ao perigo de incêndio [94].

A partir da **Tabela XVI** é possível observar que o biodiesel de gordura bovina apresentou ponto de fulgor muito maior que o diesel convencional usado como referência (cerca de 4 vezes). Mesmo o B2 apresentou ponto de fulgor ligeiramente superior ao diesel, indicando que a utilização dos ésteres metílicos de sebo como aditivo ao combustível apresenta um risco de inflamar consideravelmente menor que o diesel de petróleo puro.

4.3.2.4 Ponto de entupimento de filtro a frio (PEFF)

Um dos principais problemas associados ao uso de biodiesel são as propriedades de fluidez a baixas temperaturas, as quais são monitoradas pelo ponto de névoa e ponto de fusão. Altos valores para estas grandezas implicam em baixa fluidez. O ponto de névoa é a temperatura na qual uma substância líquida fica turva devido à formação de cristais e solidifica. O ponto de névoa é ligeiramente superior

ao ponto de fusão, pode ser definido como a mais baixa temperatura na qual a substância pode fluir. Gorduras saturadas têm pontos de fusão significativamente mais altos que gorduras insaturadas. Assim combustíveis derivados de biodiesel de gorduras ou óleos com quantidades significantes de ácidos graxos saturados exibirão pontos de névoa e pontos de fusão mais altos [92,94]. Ambos podem ser calculados pelo ponto de entupimento de filtro a frio (PEFF).

Algumas especificações em relação a propriedades a baixas temperaturas são padrões para biodiesel. O ponto de névoa é uma propriedade citada na ASTM D6751, mas seu limite não é definido, entretanto é uma propriedade importante no Brasil devido a grande variação das condições climáticas em todo o território. O PEFF é discutido na norma EN14214.

Na lista de especificações de biodiesel, não é mencionado um parâmetro de ponto de entupimento a baixas temperaturas. Cada país pode usar valores específicos para certos limites de temperatura em diferentes épocas do ano dependendo das condições climáticas [86].

O B100 apresentou PEFF igual 14,3°C. Esta avaliação demonstrou que este tipo de biodiesel pode usado só em misturas com diesel em proporções relativamente altas deste último. A mistura B2 apresentou PEFF de -11,7°C, um pouco superior ao diesel (-15,3°C), mas ainda dentro de uma faixa aceitável para motores ciclo diesel, sem causar danos no motor, em todas as regiões.

Ao fazer uma comparação das temperaturas de ponto de entupimento, determinadas para o biodiesel de sebo neste trabalho, com temperaturas de amostras de biodiesel encontradas na literatura [174,175] é possível observar que o B100 de sebo apresenta um valor de ponto de entupimento mais elevado que o biodiesel do óleo de oliva residual, soja, gordura de frango, banha e também teve um valor maior que um outro biodiesel de sebo encontrado na literatura. No entanto, a mistura B2 apresentou valor semelhante ou até melhor que os ésteres metílicos de origem vegetal e animal, citados da literatura anteriormente.

De acordo com a literatura, o ponto de entupimento de biodiesel originado de gordura animal é um pouco maior que o do biodiesel de soja, visto que as gorduras animais apresentam uma quantidade maior de ácidos graxos saturados, os quais demonstram uma tendência maior à precipitação em baixas temperaturas do que os ácidos graxos insaturados.

Dorado e colaboradores [174] analisaram o ponto de entupimento de filtro a frio do biodiesel metílico proveniente do óleo de oliva residual e encontraram um valor de -9°C . Wyatt e colaboradores [175] realizaram testes para avaliar o ponto de entupimento de filtro a frio de ésteres metílicos originados do óleo de soja e de gorduras animais. Neste trabalho foi feita uma comparação com o valor de ponto de entupimento do petrodiesel. Os valores encontrados foram: Diesel ($-2,7^{\circ}\text{C}$), Biodiesel de Soja ($-3,3^{\circ}\text{C}$), Biodiesel de Frango ($1,3^{\circ}\text{C}$), Biodiesel de Sebo ($8,0^{\circ}\text{C}$) e Biodiesel de Banha ($8,3^{\circ}\text{C}$).

4.3.2.5 Faixa de destilação

O ensaio de destilação para o biodiesel foi feito a temperaturas crescentes. Normalmente, o volume de diesel inteiro destila gradualmente, começando em 137°C e terminando aproximadamente em 400°C . Biodiesel puro (B100), porém, começou a destilar em uma temperatura mais alta ($\sim 307^{\circ}\text{C}$) aumentando de um modo menos gradual que o diesel. Isto acontece possivelmente pelo biodiesel ser composto de misturas com pontos de ebulição muito próximos, por conseguinte, o biodiesel não apresenta uma curva de destilação. No caso do diesel mineral, a curva de destilação é associada a propriedades como viscosidade, pressão a vapor e o peso molecular médio [86]. O biodiesel puro apresentou um limite aproximado de pontos de ebulição de 307 a 344°C , enquanto a mistura B2 teve uma variação próxima ao diesel (136 a 400°C).

A curva de destilação exerce uma influência direta na evolução da combustão. Uma das características do diesel convencional é apresentar uma faixa de ponto de ebulição específica. A produção do diesel é baseada em um controle dos limites de seus pontos de ebulição e, devido a isto, o petrodiesel normalmente é ajustado para não apresentar variações significativas nestes limites [164].

As características de ponto de fulgor e pressão de vapor do diesel mineral, variam em função da quantidade de hidrocarbonetos leves, e estas são diretamente relacionadas com o ponto inicial de destilação dos produtos. Um decréscimo no ponto de ebulição inicial e na temperatura da primeira fração do líquido recuperado na destilação ocasiona um aumento da volatilidade dos combustíveis, o qual pode

ser confirmado pelo aumento de suas pressões de vapor e conseqüentemente, pelos seus baixos pontos de fulgor [87].

O biodiesel, que é constituído por uma mistura de ésteres alquílicos, tende a apresentar propriedades físicas semelhantes aquelas dos ésteres alquílicos puros. Conseqüentemente é esperado que a mistura destes compostos apresente volatilidade e pontos de ebulição semelhantes que dependem da composição de ácidos graxos [164].

Lang e colaboradores [122] efetuaram testes para determinar a faixa de destilação de ésteres alquílicos de diferentes óleos vegetais, usando curvas de variação de massa por termogravimetria (TG), através da norma ASTM D-240-92, estimando as temperaturas de destilação de 10, 50 e 90% dos biocombustíveis. Obtiveram uma variação de 194 a 252 °C para biodiesel de canola, 189 a 247 °C para linhaça, 193 a 350 °C para girassol e 207 a 294 °C para colza.

4.3.2.6 Índice de cetano

O número/índice de cetanos é uma das propriedades mais importantes do diesel mineral. Esta propriedade descreve a qualidade de ignição do combustível e, o seu aumento normalmente proporciona uma redução no consumo de combustível e nas emissões liberadas. Um combustível que apresenta alto número/índice de cetanos inflama com mais facilidade quando é injetado dentro do motor, ou seja, um NC/IC alto produz uma combustão mais eficiente e pode amenizar o ruído emitido pelos motores [8,153-155]

A partir dos dados de densidade e curva de destilação, foram calculados os índices de cetano e estimados os números de cetano, conforme descrito na parte experimental. Os valores estão também apresentados na **Tabela XVI**, para biodiesel puro e para a mistura B2.

Os valores de IC encontrados para o B100 e para a mistura B2 ficaram acima de 45 e, conseqüentemente, maiores que o IC encontrado para o diesel metropolitano usado como referência. Ao fazer uma comparação entre o índice de cetanos calculado para o B100 neste trabalho, com os dados da literatura, foi possível observar que os resultados de IC do biodiesel sebo mostraram valores

semelhantes aos de biodiesel de sebo da literatura e maiores que do biodiesel de soja [157-159].

De acordo com o IC encontrado para os ésteres metílicos de ácidos graxos provenientes de sebo bovino, é possível dizer que o biodiesel puro e suas misturas com o petrodiesel podem proporcionar uma melhor qualidade de ignição do combustível nos motores convencionais.

O biodiesel costuma apresentar NC e/ou IC mais alto que o petrodiesel e, isto se deve ao fato do biodiesel apresentar uma percentagem maior de oxigênio na sua composição [153]. Muitos pesquisadores têm citado que o IC do biodiesel depende da composição original do óleo usado como matéria-prima. Quanto mais saturada e longa a cadeia carbônica do éster, maior é o valor de IC, ou seja $IC(C18:0) > IC(C16:0) < IC(C14:0)$ [176-178]. Conseqüentemente o biodiesel de gorduras animais apresenta um IC maior que o biodiesel de óleos vegetais [153].

4.3.3 Obtenção e propriedades do biodiesel de óleo de frango

A **Tabela XVII** apresenta os dados e resultados relativos a cálculos de peso molecular do óleo de frango e do biodiesel obtido a partir dele (*biofrango*), conforme os dados cromatográficos obtido.

Tabela XVII. Composição molecular do óleo de frango e seu respectivo biodiesel

ácido	C %			Cálculo de peso molecular médio	
	óleo	biofrango	Média	Massa de ácido no óleo de frango	Massa de éster no biodiesel
Mirístico	0,51	0,76	0,63	1,4	1,5
Pentadecanóico	0,14	0,14	0,14	0,3	0,4
Palmitoleico	6,01	7,37	6,69	17,0	17,9
Palmitico	22,88	23,04	22,96	58,8	62,0
Linoleico	21,87	21,22	21,55	60,3	63,4
Oleico (cis)	39,42	39,79	40	112	117
Elaidico (trans)	2,92	3,03	4,4	12,4	13,0
Estearico	6,24	4,8	5,5	15,6	16,4
	PMT			278	291,8
	Peso Molecular do óleo de frango = $3(PM_{\text{ácido}}) + PM_{\text{glicerina}} - 3(PM_{\text{água}})$				871

C (%) = percentual em massa de cada composto no biodiesel e no óleo de frango (obtidos a partir dos dados cromatográficos); Massa % = $C\% \times PM$ = massa de cada éster na mistura; PMT = peso molecular total dos ácidos no óleo de frango e dos ésteres no biodiesel

Foram realizados 3 experimentos com o óleo cedido pela COSULATI (Cooperativa Sul-Riograndense de Laticínios Ltda.) proveniente de um abatedouro de aves, localizado no Município de Morro Redondo (RS). Conforme já foi descrito

para o biodiesel de sebo, os dados da **Tabela XVII** servem para calcular o peso molecular médio do óleo de frango e do biodiesel produzido. Comparando-se os valores obtidos para o óleo de frango com os obtidos para o sebo (**Tabela XIV**) verifica-se que todos os valores de peso molecular para o óleo de frango são ligeiramente superiores aos obtidos para o sebo bovino. Encontrou-se um peso molecular médio de $291,8 \text{ g mol}^{-1}$ para o biofrango e $870,8 \text{ g mol}^{-1}$ para o óleo de frango.

As **Tabelas XVIII** e **XIX** apresentam os principais resultados obtidos em termos de balanço de massa, balanço molar e conversão para a produção de biodiesel a partir de óleo de frango. Foram realizados três (3) experimentos durante o ano de 2007 e 2008. A média das análises em produções é citada na última coluna de cada coluna, com finalidade ilustrativa.

Tabela XVIII: Balanço de massa da produção de biodiesel de óleo de frango e rendimentos obtidos.

		1	2	3	média
Quantidade reagentes (kg)	gordura	630	613	473	572
	metanol	119	119	74	104
	KOH	13	13	12	12
	ácido Fosfórico	0	0	0	0
	água	175	175	105	152
Quantidade consumida de reagentes (kg)		938	938	662	846
Produtos (kg)	biodiesel	494	522	378	464
	glicerina	305	294	154	251
	água de lavagem (*)	193	193	123	169
Quantidade de produtos formados, (kg)		991	991	655	879
Conversão(%) (**)		78,3	85,1	80,0	81,2
Propriedades do Biodiesel	IA (mg KOH/g)	0,49	0,73	0,41	0,54
	Ésteres (%)	86	91	98	91,7
	MeOH (%)	0,18	0,24	0,24	0,22
	II (g I ₂ /100 g)	86,7	86,7	86,7	86,7

(*) incluindo outros procedimentos como lavagem dos canos e de todo maquinário operacional; (**) Conversão medida em massa de biodiesel produzido em relação à massa de óleo usada

Tabela XIX. Balanço molar da produção de biodiesel de óleo de frango nos experimentos da planta-piloto

		Experimentos (massa em quilogramas)			
		1	2	3	média
gordura (PM = g mol^{-1}) 870,8		630	613	473	572
metanol (PM = 32 g mol^{-1})		119	119	74	104
biodiesel (PM = g mol^{-1}) 291,8		494	522	378	464
glicerina (PM = 92 g mol^{-1})		305	294	154	251
Conversão em massa		78,3	85,1	80,0	81,2
número de mol reais	Sebo	723	703	543	656
	metanol	3719	3719	2297	3245
	biodiesel	1691	1787	1295	1591
	glicerina	3310	3196	1674	2726
número de mol ideais	Sebo	723	703	543	656
	metanol	2170	2110	1628	1969
	biodiesel	2170	2110	1628	1969
	glicerina	723	703	543	656
$\Delta n (**)$	Sebo	0	0	0	0
	metanol	1548	1609	669	1275
	biodiesel	-479	-323	-332	-378
	glicerina	2586	2492	1131	2070
Conversão molar		77,9	84,7	79,6	80,8

n° de mol reais: obtidos pelo processo; n° de mol ideais = previstos pela equação geral; Δn = diferença entre o processo ideal e o real

O processo de produção de biodiesel de óleo de frango pode ser considerado menos eficiente que para o sebo bovino uma vez que a conversão em massa (**Tabela XVIII**) medida pela razão em massa biodiesel/sebo) alcançou valores que variam de 78,3 a 85,1% com um valor médio de 81,2%. Da mesma forma a conversão molar (**Tabela XIX**) variou de 77,9 a 84,7%, com um valor médio de 80,8%.

Durante o processo de produção do biodiesel de óleo de frango ocorre a formação de um precipitado (conforme descrito no item **4.2.1.1**, página 75), provavelmente devido à menor dissolução de fosfolipídios e proteínas no biodiesel em relação ao óleo bruto. Este precipitado pode ser responsável pelo menor rendimento obtido para a produção do biodiesel neste caso.

Valem as mesmas considerações feitas para o biodiesel de sebo quanto ao elevado teor de glicerina, água de lavagem e metanol (página 84).

A **Tabela XX** apresenta as principais propriedades do biodiesel de óleo de frango. Para facilitar a comparação, a penúltima coluna desta tabela repete os valores encontrados e já discutidos para o biodiesel de sebo bovino, e a última coluna traz os valores obtidos para o diesel usado como referência.

Tabela XX: Principais propriedades do biodiesel de óleo de frango, comparados ao de sebo bovino e diesel

Propriedade	Limites* (D e B2)	Biodiesel de frango	Biodiesel de sebo bovino	Diesel**
Densidade (20°C kg L ⁻¹)	0,820 a 0,865	0,879	0,872	0,844
Ponto de fulgor (min., °C)	Min. 38,0	176,0	156,7	40,7
Viscosidade cinemática (40°C, mm ² s ⁻¹)	2,0 a 5,0	4,5	5,3	2,7
Ponto de entupimento (max., °C)	Anotar	1	14,3	-15,3
Curva de Destilação (°C)				
Temperatura inicial (°C)	---	318	307,1	137,6
10 %		330	325,7	172,1
50%	---	336	331,0	267,0
90%	360 max	337	343,0	372,1
Temperatura Final (°C)	---	340	344,4	400,1
Índice de cetano		57,67	60,35	46,52
Na (mg kg ⁻¹)	10 max	Nd	1,63 ± 0,52	--
K (mg kg ⁻¹)	10 max	2,4	< 0,50	--
Ésteres	Anotar	97,68	94,9	
Metanol	0,5% max	0,18	0,3	
Sabões (ppm)	Anotar	79,2	76,06	--

Observa-se nesta **Tabela XX** que a densidade do biofrango é bastante próxima da obtida para o biodiesel de sebo bovino e mais alta que a do diesel. O teor de sabões também ficou muito próximo entre os dois biocombustíveis. As demais propriedades apresentam diferenças significativas em relação não só ao diesel como também ao biodiesel de sebo bovino.

O PEFf encontrado para o biodiesel de óleo de frango é mais baixo que o do sebo, indicando que o biodiesel de óleo de frango pode ser mais adequado que o de sebo bovino uso em motores do ciclo diesel em regiões mais frias.

O ponto de fulgor do biodiesel de óleo de frango também se apresentou levemente superior ao biodiesel de sebo bovino e bastante superior ao diesel petroquímico, indicando ser ainda mais seguro trabalhar com biodiesel de frango em relação a potencial inflamabilidade do combustível. A viscosidade cinemática do biodiesel de óleo de frango ficou dentro dos valores aceitáveis, embora superior ao diesel petroquímico, enquanto este era um dos parâmetros não satisfatórios para o biodiesel de sebo bovino.

A curva de destilação obtida para o biodiesel de óleo de frango demonstrou que praticamente não há diferença entre os pontos de ebulição dos seus constituintes, pois a destilação se iniciou a 318°C e terminou em 340°C, com um ΔT de apenas 22°C. O ΔT encontrado para o sebo bovino foi de 37°C enquanto para o diesel este valor é bem mais amplo ($\Delta T = 352^\circ\text{C}$). A faixa estreita de ponto de ebulição, devida à semelhança entre as estruturas químicas e os pesos moleculares dos constituintes do biodiesel, e os elevados valores de temperatura inicial (superiores a 300°C) são responsáveis pelo valor relativamente alto dos índices de cetano para os dois biodieseis analisados.

O teor de metanol para o biodiesel de óleo de frango foi bastante baixo, indicando um processo eficiente de retirada do excedente de álcool. O teor de ésteres indica que o biodiesel de óleo de frango produzido tem elevada pureza (superior ao biodiesel de sebo) apesar da baixa conversão. Entretanto o teor de potássio apresentou-se um pouco mais elevado para o biodiesel de óleo de frango, mas ainda abaixo do limite máximo aceito na especificação brasileira.

4.4 Monitoramento de motores ciclo-diesel com uso de misturas biodiesel de sebo e diesel mineral

Conforme os resultados das especificações do biodiesel de sebo bovino, produzido na planta-piloto, que se mostrou dentro das normas da ANP, ou seja, adequado para consumo em motor ciclo diesel, e para a complementação desse trabalho foram realizados testes das misturas de biodiesel/diesel (B20, B30, B40) em frotas cativas de caminhões e em um automóvel.

Na frota cativa, foi escolhido um dos caminhões para fazer o monitoramento com relação à falhas no motor, para isso observaram-se alguns parâmetros após um determinado período de uso da mistura desse biocombustível com diesel de petróleo como: perdas de rendimento, danos nas partes internas do motor e economia (quilometragem X consumo).

4.4.1 Monitoramento do caminhão

O caminhão usado fez sempre o mesmo percurso com uma média de 460 km diários, sendo monitorado entre março de 2006 e setembro de 2007. A velocidade média usada para estes testes foi de 80 km/h.

Como não ocorreram diferenças substanciais no consumo em utilizar tanto diesel puro como misturas de biodiesel/diesel, a média de consumo foi feita utilizando-se a quilometragem total percorrida por esse veículo. A principal variável externa que pode influenciar no monitoramento é o clima (chuva, vento) que pode exigir maior potência do motor, uma vez que a carga se manteve aproximadamente constante. Isto justifica o uso de valores médios de consumo. A partir desses pontos considerados e monitorados, a cada 20.000 km, foi feita uma revisão na bomba injetora, filtros e avaliação no motor.

Durante o tempo de monitoramento, somente a mistura B40 apresentou variações negativas em relação a partida a frio a baixas temperaturas (1 a 3°C) e a potência que teve uma redução de potência, em acives, segundo informações dos motoristas.

Na revisão a cada 20.000 km, também não foi observado danos na câmara de combustão, e os filtros apresentavam o mínimo de retenção de partículas sólidas, sem apresentar diferenças entre o uso das misturas propostas e o diesel puro.

4.4.2 Monitoramento do automóvel

Os parâmetros analisados foram: análise visual da bomba injetora, de elementos da bomba (bicos injetores), filtros e consumo por quilometro rodado. O automóvel foi monitorado a cada 500 km. Foram utilizadas as misturas (B20, B30 e

B40) além do diesel de petróleo (como referência) e a seqüência foi a mesma trocando-se o combustível a cada 500 km. O consumo médio para o automóvel foi de 16,7 km/L, sendo que o deslocamento diário foi de aproximadamente 25 km por dia em trajeto dentro da cidade (a 50 km/h) e na estrada (a 80 km/h). Também não foram constatadas diferenças significativas no consumo para os quatro misturas usadas.

A partir desses pontos considerados e monitorados, a cada 500 km, foi feito uma revisão na bomba injetora, filtros e danos no motor.

A mistura B40 comparada com as outras, apresentou também uma variação negativa em relação partida a frio a baixas temperaturas (1 a 3°C), não se observou perdas na redução de potência, permanecendo a mesma para diesel e misturas mostrando semelhança ao motor Iveco descrito no monitoramento do caminhão. A economia (quilometragem X consumo) manteve-se a mesma, tanto com Diesel, como com as 3 misturas B20, B30 e B40.

Na revisão a cada 500 km, também não foi observado danos no motor, resíduos nos bicos injetores, e não apresentou problemas na bomba injetora. Se comparado os filtros (caminhão e automóvel) em relação a quilometragem percorrida ocorreu acúmulo um pouco maior de resíduo quando a utilização das misturas B30 e B40.

4.5. Planejamento do desenvolvimento de uma planta industrial de produção de biodiesel com capacidade diária de 20.000 litros

A seguir está apresentado o planejamento de uma planta industrial para a produção de 20.000 Ldia⁻¹ em regime de batelada. A **Figura 20** apresenta um fluxograma de uma planta de biodiesel, com capacidade de produção de 20.000 Litros/dia. Esta planta foi batizada de KCR-20. A sigla representa os sobrenomes das autoras (Krause, Caramão e Rodrigues) e o número, a capacidade da planta, em litros.

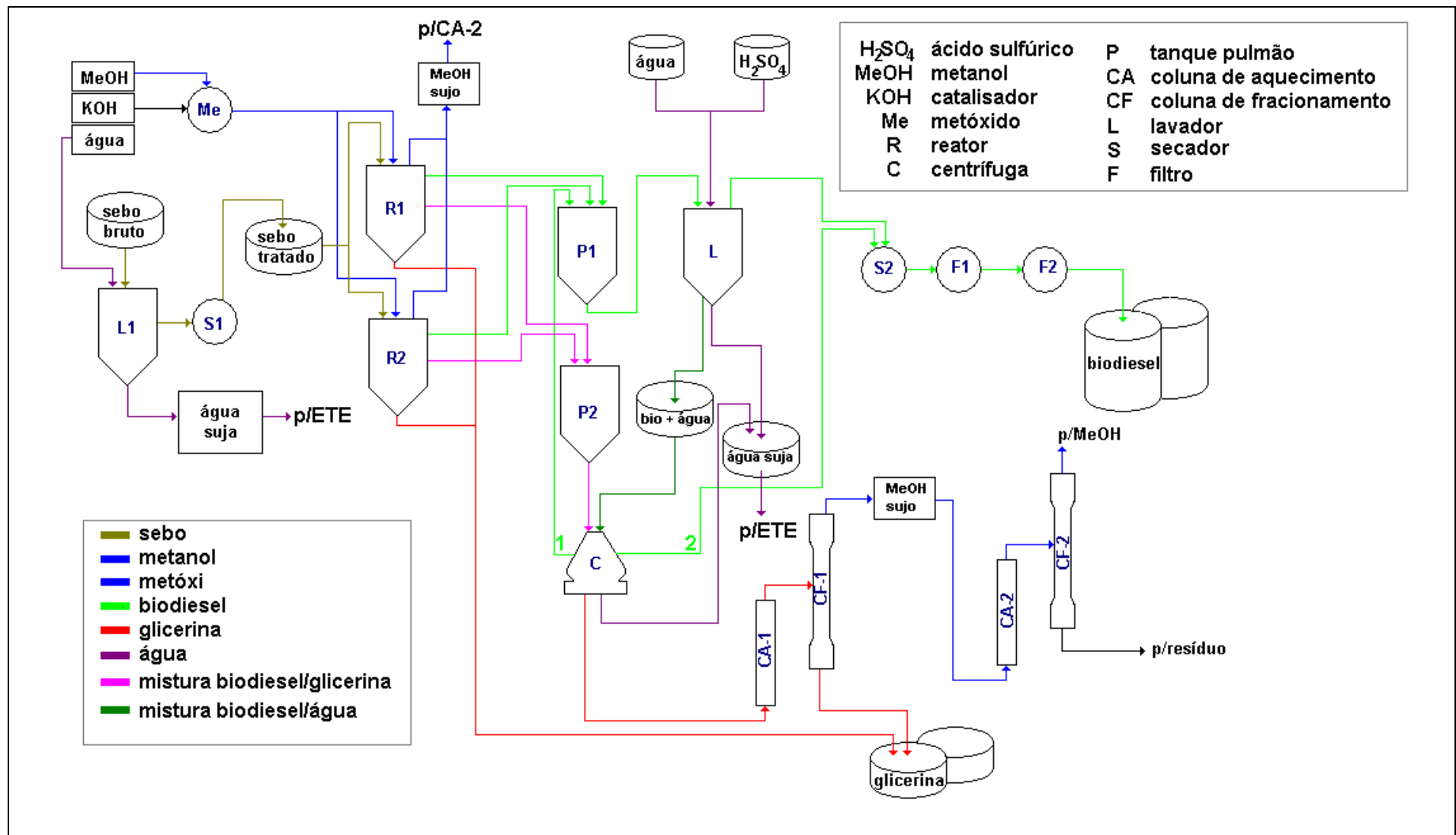


Figura 20 – Fluxograma de uma planta de biodiesel com capacidade de 20.000 Litros dia⁻¹

Esta planta foi planejada com base nos testes realizados na planta-piloto, cujo processo de produção de biodiesel foi otimizado com gordura animal e metanol, mas não inviabiliza a utilização de outras matérias-primas e etanol, ou seja, uma planta multi-propósito ou *flex*. As diversas etapas de funcionamento da planta devem ser automatizadas ao máximo, sendo possível seu controle por uma estação de trabalho.

Para uma melhor descrição da planta proposta, a mesma será analisada em etapas.

4.5.1 Detalhamento das etapas do processo de produção de biodiesel na planta proposta para produção industrial

O processo de produção do biodiesel são detalhadas em 4 etapas: purificação do sebo, transesterificação, purificação do biodiesel e glicerina e a recuperação do metanol. É um processo descontínuo (batelada), de 5.000 litros biodiesel/batelada, sendo automatizada e tendo como fonte de energia vapor gerado através de caldeira. A caldeira gerando entre 1000 kg v/ h a 2000 kg vapor/hora, pode ser alimentada com até 10% de glicerol (sub produto do processo) em mistura com óleo diesel ou com o próprio biodiesel,

A **Figura 21** apresenta o fluxograma da primeira etapa da produção de biodiesel, que consiste no processo de purificação da matéria-prima. Os equipamentos constantes deste fluxograma são: linha de água aquecida, dois (2) tanques com aquecimento, para armazenamento do sebo bruto e recebimento do sebo tratado, tanque de lavagem (L1), secador da matéria-prima tratada (S1).

A gordura animal, após o recebimento, é armazenada em um tanque, sendo imediatamente determinado o índice de acidez, para definir o tratamento adequado. Para uma matéria-prima com índice de acidez acima de 1 mg KOH g^{-1} de sebo é aconselhável o tratamento da mesma, para se obter um biodiesel com bom rendimento em massa. Se este valor estiver entre 1 e 5, deve ser feita uma lavagem somente com água a 70°C . Um índice de acidez acima de 5, indicará a necessidade de um tratamento com água levemente alcalina (NaOH 0,01N), permanecendo por um tempo necessário para ocorrer a decantação. A água de lavagem é encaminhada para a Estação de Tratamento de Esgotos (ETE). A gordura animal

purificada passa pela etapa de secagem, sendo armazenada em um tanque também com aquecimento.

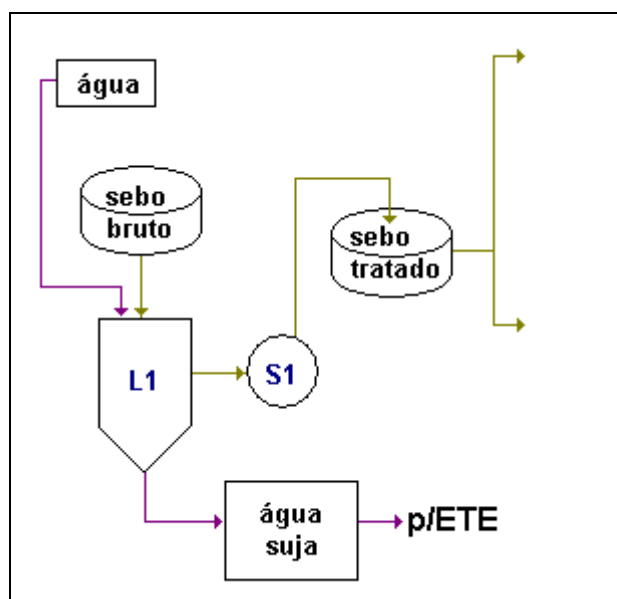


Figura 21 – Fluxograma da etapa de purificação da matéria-prima.

Quando é iniciada a segunda etapa, ou seja, a do processo de transesterificação (**Figura 22**), a quantidade necessária de sebo tratado é enviada para o reator por sistema de bombeamento, ao mesmo tempo em que o metóxido é preparado, conforme a escala de produção (razão molar metanol/gordura 3:1 e 1,5% de KOH). Os equipamentos constantes deste fluxograma são: tanque de armazenamento de metanol (devendo ser construído com bacia de contenção para evitar vazamento), depósito de KOH, dois reatores com aquecimento e agitação, com capacidade de produção de 5.000 L para cada batelada e com volume útil de 8.000 L, um tanque para armazenamento do metanol em excesso e um tanque de armazenamento de glicerina.

Esses reatores são compostos por três (3) eixos, com 2 hélices cada, que permita uma agitação vigorosa e constante, para melhor homogeneização da matéria-prima, evitando-se assim um tempo morto dentro do reator. No primeiro reator (R1), mantido a uma temperatura de 65°C, sob agitação, é adicionado ao sebo, 2/3 do metóxido. Após 30 minutos de reação, acrescenta-se o metóxido restante (1/3), permanecendo por mais 30 minutos para completa reação. Enquanto ocorre a reação e o processo de decantação, também ocorre a evaporação do metanol, que é recolhido através de um respiro no topo do reator e levado para um

tanque que receberá este metanol para posterior recuperação (tanque de metanol “sujo”).

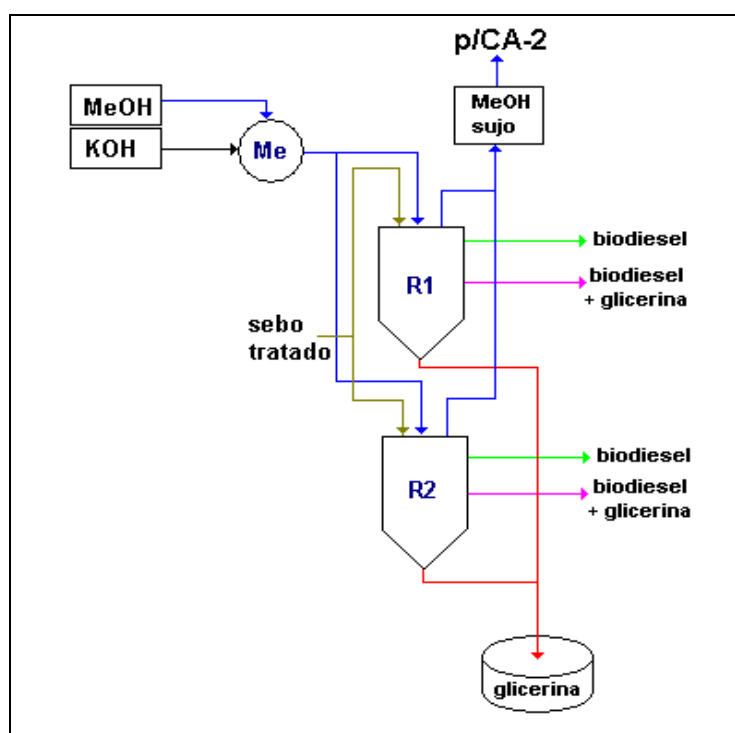


Figura 22 – Fluxograma da etapa de reação da matéria-prima.

Após o término da reação, retira-se 20% do biodiesel por cima do reator e 30% da glicerina pela parte de baixo do reator (representadas na Figura pelas linhas verde e vermelha). Este procedimento diminui o tempo total do processo, pois apenas a parte intermediária do reator sofrerá a etapa de centrifugação (linha rosa na **Figura 22**). O mesmo procedimento descrito acima é aplicado ao segundo reator (R2) com um intervalo de duas (2) horas, sendo essas duas operações repetidas, totalizando uma produção diária de 20.000 L de biodiesel. Isto permitirá uma expansão para 30.000 L.dia⁻¹, somente com mais um turno de trabalho.

O fluxograma da terceira etapa do processo (purificação do biodiesel) pode ser visualizado em detalhe na **Figura 23**. Esta etapa é composta pelos seguintes equipamentos: dois (2) tanques denominados de pulmões (P1 e P2) com capacidade 8.000 L, 1 centrífuga (C) com vazão de 15.000 L h⁻¹, 1 lavador/decantador de biodiesel (L) com capacidade de 8.000 L contendo sistema de agitação e tanques de armazenamento de água, ácido sulfúrico, biodiesel + água, e

efluente aquoso (a ser encaminhado para tratamento na ETE – Estação de Tratamento de Efluentes).

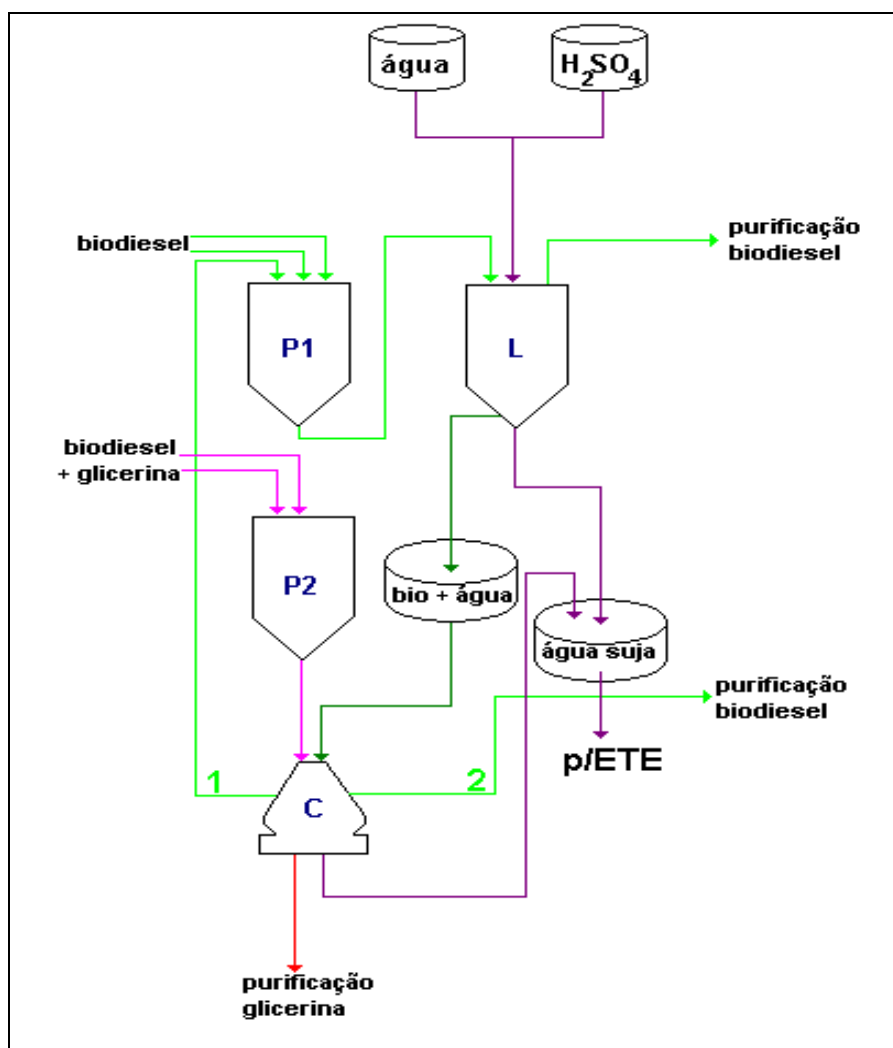


Figura 23: Fluxograma da etapa de purificação do biodiesel.

O primeiro pulmão é usado para o biodiesel retirado pela parte superior dos dois reatores. Este biodiesel apresenta uma pureza considerável e não contém glicerina, podendo passar direto para a etapa de lavagem. O segundo pulmão recebe a mistura intermediária (biodiesel + glicerol). Estes pulmões são usados para alimentação dos processos de lavagem e centrifugação. Como os processos de transesterificação ocorrerão em intervalos de 2 horas, a etapa de centrifugação e a etapa de lavagem começam quando os dois pulmões estão com 2 terços de seu volume ocupado. A produção torna-se contínua a partir da etapa de centrifugação.

O biodiesel puro armazenado no P1 é levado para o lavador L. Uma amostra deve ser analisada quanto ao índice de acidez, e de acordo com o valor de acidez encontrado, faz-se a lavagem com água pura aquecida ou com água levemente ácida (ácido sulfúrico), também aquecida. A etapa de lavagem é de 30 minutos, seguida de 30 minutos de decantação.

A primeira centrifugação é feita para separar a mistura biodiesel/glicerol (linha rosa na **Figura 23**). Deste processo, separa-se por baixo a glicerol que segue para sua purificação e por cima o biodiesel que também irá para a etapa de lavagem, sendo adicionado ao Pulmão P1. Em uma segunda etapa e usando a mesma centrífuga, pode ser separado o biodiesel da água de lavagem, provenientes do lavador L e (linha verde-escuro na **Figura 23**). Caso a planta tenha duas centrífugas, o processo pode ter sua produção aumentada. O biodiesel separado nesta segunda etapa de centrifugação irá direto para a etapa de secagem final.

Na etapa quatro, cujo fluxograma se encontra na **Figura 24**, é realizada a secagem e filtração do biodiesel purificado. Os equipamentos necessários para esta etapa são: um secador de biodiesel (S2), dois filtros (F1 e F2) e tanques com aquecimento para o armazenamento do biodiesel.

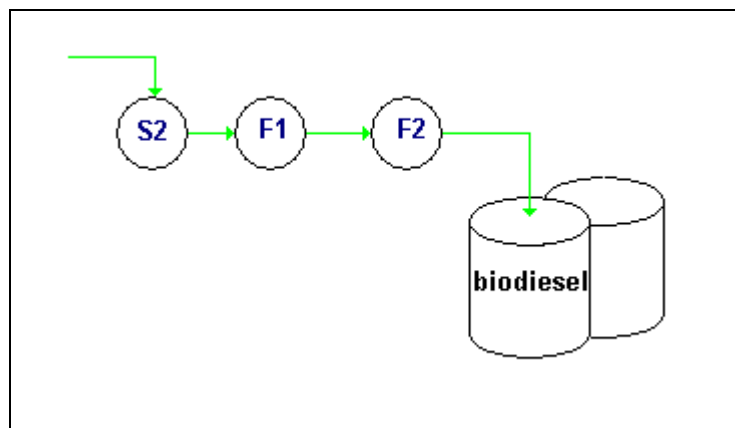


Figura 24 – Fluxograma das etapas de secagem e filtração do biodiesel.

O biodiesel que sai dos lavadores, passa pelo processo de secagem em S2, e filtração (F1 e F2) obtendo-se dessa maneira o biodiesel puro que vai para armazenamento como direto para consumo (refinaria ou frota cativa). A filtração no filtro F1 é, menos refinada enquanto que a segunda (F2), feita em filtro de 5 microns, deixa o biodiesel pronto para a especificação.

A recuperação do metanol e purificação da glicerina são feitas na etapa 5 (**Figura 25**). Os equipamentos necessários são colunas de aquecimento (CA1 e CA2) e de fracionamento (CF1 e CF2), tanques de armazenagem da glicerina e do metanol recuperado. A purificação da glicerol consiste na passagem da mistura glicerina + metanol, provenientes da centrifuga em uma coluna de aquecimento CA1 e fracionamento CF1. Nesta etapa, obtém-se a glicerina como resíduo na base da coluna e que é levada para o tanque apropriado, enquanto que o metanol impuro obtido no topo da coluna de fracionamento passa por uma outra coluna de aquecimento CA2 e de fracionamento CF2, obtendo-se assim o metanol puro que é levado até o tanque de armazenamento para retornar ao sistema.

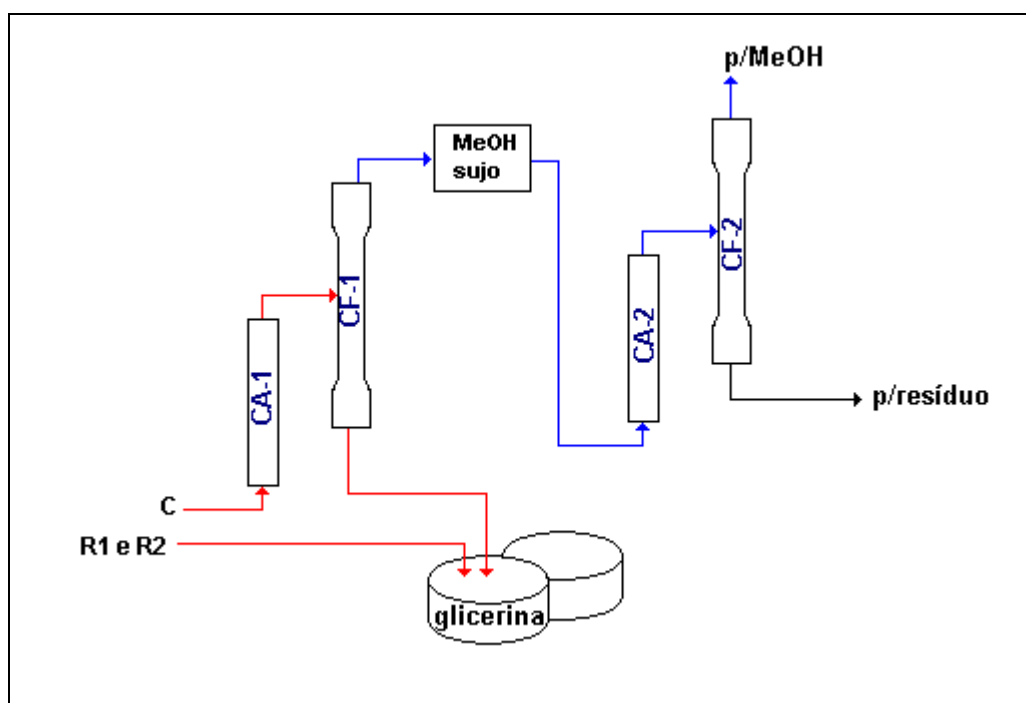


Figura 25 – Fluxograma da etapa de recuperação do metanol.

É importante lembrar que a presente planta deverá ter todos os tanques, reatores, canalizações e bombas aquecidas para garantir pleno funcionamento com o sebo. Este aquecimento pode ser todo por vapor d'água proveniente de caldeira.

Conforme colocado anteriormente, a presente planta deverá ter boa performance ao trabalhar com sebo ou gordura de frango, entretanto também pode funcionar usando outros óleos vegetais, incluindo palma e mamona, que apresentam PEFF semelhantes ao sebo e tendem a congelar no inverno.

A **Tabela XXI** apresenta uma relação de tanques necessários para armazenamento das matérias-primas e metanol, além dos tanques para o biodiesel puro (B100) e um tanque para armazenagem de misturas de Biodiesel e Diesel. A finalidade de manter um tanque de misturas deve-se ao fato que as misturas biodiesel/Diesel possuem maior estabilidade a oxidação do que o B100, garantindo maior tempo de estocagem. Além disso, podem servir para alimentação de frota própria e alimentação para caldeira. A sugestão é de que se mantenha um tanque com mistura de B40 (40% de biodiesel e 60% de diesel petroquímico).

Tabela XXI: Tanques de armazenamento necessários para usina com capacidade de produção de 20.000L.dia⁻¹.

Tanques de armazenamento	Nº Tanques	Capacidade (Litros)
Sebo	2	20.000
Metanol	1	20.000
Biodiesel	2	20.000
Biodiesel (B100 – X)	1	20.000
Glicerina	1	10.000

A **Tabela XXII** apresenta uma escala de tempo em horas, para o funcionamento de uma usina de biodiesel, com uma produção diária de 20.000 Litros, envolvendo o preparo da matéria-prima e do catalisador, processo de transesterificação, decantação, centrifugação, lavagem do biodiesel, purificação do biodiesel, glicerina e álcool.

Esta tabela prevê 4 produções diárias de 5.000 Litros cada, iniciando com duas horas de diferença entre uma e outra e ocupando os dois reatores (R1 e R2). Como o processo prevê o uso de dois tanques tipo pulmão, pode-se ter apenas duas etapas de lavagem do biodiesel acumulado após a produção. As centrifugações ocorrerão também em duas etapas: na primeira toda a produção diária de biodiesel + glicerina (porção intermediária dos dois reatores) é separada em uma centrífuga de 3.000 L h⁻¹, em um tempo aproximado de 4 horas. Caso a capacidade da centrífuga seja maior, este tempo diminui. Na segunda etapa, também com cerca de 4 horas de duração, o biodiesel é separado da água de lavagem. Entre estas etapas tem que existir uma etapa de limpeza da centrífuga. Esta operação aumentará a vida útil da centrífuga e diminuirá a possibilidade de contaminação.

Tabela XXII: Escala de tempo em horas para funcionamento de uma usina de produção de biodiesel com capacidade de 20.000L.dia⁻¹.

Escala de tempo (h:min)				Atividades
6:30				Mistura de MeOH + KOH para 4 produções diárias
6:30				Lavagem do sebo para 4 produções diárias, em reator aquecido e sob agitação
7:00				Decantação por 30 minutos
7:30				Retirada da água (remoção para o tanque de água suja para ser levada a ETE) e secagem do sebo no S1 com transferência para o tanque de sebo tratado
Produções diárias				
R1(1)	R2(1)	R1(2)	R2(2)	Reação de Transesterificação
8:00	10:00	12:00	14:00	Mistura MeOK + sebo
8:30	10:30	12:30	14:30	Início de reação (65 °C)
9:30	11:00	13:00	15:00	Início de evaporação (aquecimento a 90 °C para retirada do excesso de metanol)
10:30	12:30	14:30	16:30	Retirada de 20 % biodiesel por cima e encaminhamento ao tanque pulmão 1 (P1)
10:30	12:30	14:30	16:30	Retirada de 30 % de glicerina por baixo (encaminhamento ao depósito de glicerina)
11:00	13:00	15:00	17:00	Transferência da porção intermediária (biodiesel + glicerina) para ao tanque pulmão 2 (P2)
13:00				Início da centrifugação (3.000 L/h) e transferência do biodiesel para o tanque P1 e da glicerina para a torre de aquecimento (CA1)
19:00				Término da centrifugação
19:00 às 20:00				Limpeza da centrífuga
Lavagem do biodiesel				
14:00		19:00		Início da lavagem do biodiesel no lavador L (lavagem com água aquecida e sob agitação)
14:30		19:30		Término da lavagem e transferência e início da decantação (30 minutos)
15:00		20:00		Retirada de 20 % biodiesel por cima e encaminhamento secador 2 (S2)
15:15		20:15		Retirada de 30 % da água por baixo (encaminhamento ao depósito para a ETE)
15:00		20:00		Transferência da porção intermediária (biodiesel + água) para ao tanque de mistura
20:30				Início da centrifugação (3.000 L h ⁻¹) e transferência do biodiesel para o secador S1 e da água para a ETE
23:00				Término da centrifugação
Secagem e filtração				
20:00				Início da secagem e filtrações do biodiesel, através de S2, F1 e F2, em ritmo contínuo
24:00				Término da secagem e filtração e remoção do biodiesel para armazenagem
Recuperação do metanol				
20:30				Início da destilação do metanol presente na glicerina através de um sistema contínuo envolvendo as colunas CA1 e CF1
21:00				Início da segunda destilação do metanol já recuperado da glicerina e o evaporado nas primeiras etapas do processo
24:00				Término da recuperação do metanol
24:00 às 01:00				Limpeza da centrífuga

Para uma produção de 25 dias/mês, trabalhando em 3 turnos de 8 horas, e com um rendimento (conversão mássica) na ordem de 90%, pode-se estimar o consumo e produção apresentados na **Tabela XXIII**. Os dados usados para a confecção desta Tabela foram extraídos dos cálculos associados à produção de biodiesel de sebo da **Tabela XIV**, página 84. Na mesma Tabela tem-se uma estimativa de gastos e receita baseada em valores de janeiro de 2008.

Tabela XXIII: Produção e consumo mensal na planta de biodiesel KCR-20

substâncias químicas	consumo	produção	Preço (em R\$ 1,00)	
			unitário	total
Sebo ($d = 0,9 \text{ g mL}^{-1}$)	500.000 L 450.000 kg $524 \cdot 10^3$ móis		1,10	- 495.000
metanol (20 %) ($d = 0,79 \text{ g mL}^{-1}$)	127.000 L 100.000 kg $3,14 \cdot 10^6$ móis	51.000 L (*) 42.323 kg (*) $1,26 \cdot 10^6$ móis (*)	1,21	- 69.800
KOH (2 % massa)	9.000 kg		3,02	- 27.200
Biodiesel ($d = 0,85 \text{ g mL}^{-1}$)		576.500 L 405.000 kg 1.408 móis	1,75	+ 709.000
Glicerina ($d = 1,26 \text{ g mL}^{-1}$)		60.742 L 48.208 kg 524.000	0,80	+ 38.500
			saldo	+ 155.000

(*) recuperação de 80 % do excesso de metanol no processo

Como se percebe pela análise da Tabela, a produção de 20.000 de biodiesel por dia, partindo de sebo bovino apresenta uma receita de R\$ 155.000,00 por mês. Este valor não leva em consideração todos os custos envolvidos. O negócio “biodiesel” ainda não é lucrativo e dependerá grandemente da capacidade de adaptação da planta a uso de matérias-primas diferentes, acompanhando a entressafra de grãos e a oferta de gordura animal.

Quando se iniciou o presente trabalho o sebo era vendido a R\$ 0,60, em pequenas quantidades. Para quantidades maiores, como as necessárias para uma planta comercial, o preço poderia ser razoavelmente reduzidos. O aumento do preço do sebo deve-se, muito provavelmente, à possibilidade de uso como matéria-prima para biodiesel. Mesmo aumentando o preço do sebo, esta ainda é a gordura mais barata para a produção do biodiesel.

Capítulo 5 - CONCLUSÕES

5.1 PRODUÇÃO DE BIODIESEL EM ESCALA LABORATORIAL

5.1.1 Análises da matéria-prima

A partir das análises feitas nas matérias-primas, tanto de sebo bovino como de óleo de frango, pode-se concluir que:

- o Índice de acidez das mesmas foi adequado à produção de biodiesel via catálise básica, apenas um dos frigoríficos analisado (produtor de sebo bovino) teve sua acidez acima de 3%, sendo o único descartado;

- a acidez da gordura de frango apresentou índice inferior a todas as amostras de sebo coletadas (baixo de 1,0%);

- as análises do índice de iodo, para as matérias-primas (sebo bovino e óleo de frango) apresentaram como resultados 41,52 para o sebo bovino e 86,67 para a gordura de frango, concluindo-se que o sebo bovino tem menor número de insaturações, ou seja, apresenta maior teor de ácidos carboxílicos saturados em relação ao óleo de frango.

5.1.2 Planejamento experimental

Com o resultado da análise do planejamento experimental aplicado nas amostras (sebo bovino e óleo de frango de frango), foi permitido verificar que na melhor condição testada ($t = 30$ minutos, $\text{KOH} = 2\%$ e $\text{metanol} = 20\%$) foram obtidos rendimentos de 95 a 97% para o sebo bovino e 83,71% para o óleo de frango.

5.1.3 Cromatografia gasosa

Através da análise cromatográfica tanto do sebo bovino como do óleo de frango (matéria-prima e biodiesel produzido), pode ser observado que:

- a identificação e quantificação dos componentes específicos das matérias-primas e biodiesel apresentaram um perfil químico semelhante entre amostra e biodiesel produzido, com algumas diferenças quantitativas.

- ambos, matéria-prima e biodiesel de sebo bovino apresentaram maior percentual de ácido esteárico (na forma de éster metílico), enquanto a gordura

de frango e o respectivo biodiesel têm como composto majoritário o ácido oléico.

- as gorduras usadas têm como componentes principais os derivados de ácidos graxos com 18 átomos de carbono.

- a razão entre ésteres insaturados e ésteres saturados foi 35:65 para gordura e biodiesel bovino, enquanto a mesma relação ficou em 70:30 para gordura e biodiesel de óleo de frango, comprovando os resultados obtidos através da determinação do índice de iodo para as matérias-primas usadas.

Além da caracterização cromatográfica apresentada, as amostras de biodiesel foram caracterizadas através do índice de acidez, índice de iodo, ponto de fulgor, teor de metanol e teor de ésteres, segundo as normas da resolução 42 da ANP. As análises indicaram que estas se encontram dentro dos limites de especificação presentes na Resolução 42 da ANP, podendo ser consideradas aprovadas para comercialização.

5.2 PRODUÇÃO DE BIODIESEL EM ESCALA SEMI-INDUSTRIAL

5.2.1 Balanço de Massa para o processo Global

Os resultados em termos do balanço de massas para o processo global, para o sebo bovino mostraram que o processo foi eficiente devido à conversão (massa de biodiesel/sebo) que alcançou valores que variaram de 86 a 105,9% com valor médio de 96,3%. Em relação ao óleo de frango o processo foi menos eficiente com a conversão variando de 78,3 a 85,1% com um valor médio de 81,2%.

5.2.2 Total em éster e metanol

Para o biodiesel de sebo bovino verificou-se que o total de ésteres variou de 92 a 97%, com um valor médio de 94,9%, e o metanol residual variou de 0,1 a 0,5% (valor médio = 0,27%). Ambos os resultados indicam que o biodiesel é de boa qualidade, mostrando com isso a possibilidade do seu uso em motores de ciclo-diesel.

5.2.3 Propriedades do biodiesel

Em relação a algumas propriedades dos dois biodiesel estudados, muitas ficaram bastante semelhantes, como a densidade (bem mais elevada que a do diesel petroquímico) e o teor de sabões. As demais propriedades apresentam diferenças significativas entre si e também em relação ao diesel mineral.

O PEFF encontrado para o biodiesel de óleo de frango é bem mais baixo que o do biodiesel de sebo, indicando que o biodiesel de óleo de frango pode ser mais adequado para uso em motores do ciclo-diesel em regiões mais frias.

A viscosidade cinemática do biodiesel de frango ficou dentro dos valores aceitáveis, embora superior ao diesel petroquímico, enquanto este era um dos parâmetros não satisfatórios para o biodiesel de sebo bovino.

A curva de destilação obtida tanto para o biodiesel de sebo como para o biodiesel de óleo de frango demonstrou que praticamente não há diferença entre os pontos de ebulição dos seus constituintes. Os ΔT encontrados para o biodiesel de sebo bovino e de óleo de frango foram 37 °C e 22 °C, respectivamente, enquanto para o diesel petroquímico este valor é bem mais amplo ($\Delta T = 352$ °C).

O teor de metanol para o biodiesel de frango foi bastante baixo, indicando um processo mais eficiente de retirada do excedente de álcool. O teor de ésteres indica que o biodiesel de óleo de frango produzido tem elevada pureza (superior ao biodiesel de sebo) apesar da baixa conversão.

Entretanto, o teor de potássio apresentou-se um pouco mais elevado para o biodiesel de frango, mas ainda abaixo do limite máximo aceito na especificação brasileira.

Em resumo, as duas matérias-primas podem ser usadas na produção de biodiesel pela rota metílica com catalisador alcalino.

5.3 TESTE DO BODIESEL PRODUZIDO EM MOTORES AUTO-MOTIVOS CICLO-DIESEL

Durante o tempo de monitoramento dos motores automotivos tanto do caminhão da frota cativa como do automóvel, a mistura B40 apresentou

variações negativas em relação à partida a frio, baixas temperaturas (1 a 3°C). Para o caminhão ocorreu perda de potência em acíves acentuados, justificando a troca de marcha para manutenção do desempenho do motor.

A economia de combustível (quilometragem X consumo) não sofreu interferências significativas para as misturas B20, B30 e B40.

Logo, além da aprovação do biodiesel nos testes de especificação, pode-se afirmar que o mesmo também foi aprovado o uso em motor ciclo-diesel, usando-se misturas com teores bem acima do atualmente obrigatório (2%) ou autorizado (5%).

5.4 PROPOSTA DE PLANTA INDUSTRIAL PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL DE SEBO BOVINO

Na Planta proposta (completamente nacional) em escala industrial (20.000 L dia⁻¹) o desenvolvimento do processo é feito em quatro etapas (purificação do sebo, transesterificação, purificação do biodiesel e glicerina e a recuperação do metanol). Esta proposta é apenas um esboço teórico com base nos resultados obtidos na planta-piloto de 800 L dia⁻¹, com modificações também baseadas nestes resultados. As principais modificações sugeridas são: adição de uma etapa de recuperação de metanol e melhoria na separação de biodiesel, usando centrífuga.

O estudo preliminar de custos indica que o processo é economicamente viável.

**REFERÊNCIAS
BIBLIOGRÁFICAS**

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Pousa, G.P.A.G.; Santos, A.L.F.; Suarez, P.A.Z.; *Energy Policy* **2007**, *35*, 5393–5398.
- [2] <http://www.planetaorganico.com.br/trabdsuino.htm>, acessada em 17.01.08.
- [3] <http://www.soleis.com.br/riogsul.htm> acessada em 17.01.08.
- [4] <http://www.ocergs.com.br/arqs/pdf/ointerior200707esp.pdf>, acessada em 17.01.08.
- [5] Barros, F.D.; Licco, E.A., A reciclagem de resíduos de origem animal: uma questão ambiental, disponível em http://www2.maua.br/imt/index/artigo/h/17ea024842213f75d_112b2aae3c4bd39, acessada em 17.01.08.
- [6] Stamenkovic, O.S.; Lazic, M.L.; Todorovic, Z.B.; Veljkovic, V.B.; Skala, D.U.; *Bioresource Technology* **2007**, *98*, 2688–2699.
- [7] Srivastava, A.; Prasad, R.; *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2000**, *4*, 111-133.
- [8] Ferrari, R.A.; Oliveira, V.S.; Scabio, A.; *Química Nova* **2005**, *28*, 19- 23.
- [9] Leung, D.Y.C; Koo, B.C.P.; Guo, Y.; *Bioresource Technology* **2006**, *97*, 250-256.
- [10] <http://www.biodieselbr.com/biodiesel/social/aspectos-sociais.htm>, acessada em 17.01.08
- [11] Costa Neto, P.R.; Rossi, L.F.S.; Zagonel, G.F.; Ramos, L.P.; *Química Nova* **2000**, *23*, 531-536.
- [12] Meher. L.C.; Vidya Sagar, D.; Naik S.N.; *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2006**, *10*, 248-268.
- [13] MacLeod, C.S.; Harvey, A.P.; Lee, A.F.; Wilson, K.; *Chemical Engineering Journal* **2008**, *135*, 63–70.
- [14] Arzamendi, G.; Campo, I.; Arguiñarena, E.; Sánchez, M.; Montes, M.; Gandía, L.M.; *Chemical Engineering Journal* **2007**, *134*, 123–130.
- [15] Demirbas, A.; *Energy Conversion and Management* **2008**, *49*, 125–130.
- [16] Lima, P.C.R.; O Biodiesel e a Inclusão Social (**2004**) disponível em http://www2.camara.gov.br/publicacoes/estnottec/tema16/pdf/2004_676_Estudo.pdf acessada em 17.01.08.
- [17] Park, K. H. ; Projeto Biodiesel e a Inclusão Social (**2006**) páginas 61 a 66, Disponível em <http://www.biodiesel.gov.br/docs/congresso2006/agricultura/ProjetoBiodiesel.pdf>, acessado em 17.01.08.
- [18] Núcleo de Assuntos Estratégicos da Presidência da República - NAE, Caderno Nº 2, NAE-Secom/PR, janeiro de 2005, Biocombustíveis, 234 páginas, disponível em <http://www.nae.gov.br/doc/biocombustiveis/02biocombustiveis.pdf>, acessado em 17.01.08.

- [19] Penteado, M. C. P. S.; Identificação dos gargalos e estabelecimento de um plano de ação para o sucesso do programa brasileiro de biodiesel, *Dissertação de Mestrado*, USP, 169 p, **2005**
- [20] Canakci, M.; *Bioresource Technology* **2007**, *98*, 1167-1175.
- [21] Bowman, M.; Hilligoss, D.; Rasmussen, S.; Thomas, R.; *Hydrocarbon Processing* **2006**, *85*, 103-106.
- [22] [Liang, Y.C.](#); [May, C.Y.](#); [Foon, C.S.](#); [Ngan, M.A.](#); [Hock, C.C.](#); [Basiron Y.](#); *Fuel* **2006**, *85*, 867-870.
- [23] Vicente, G.; Martinez, M.; Aracil, J.; *Bioresource Technology* **2007**, *98*, 1724-1733.
- [24] Kegl, B.; *Bioresource Technology* **2008**, *99*, 863–873.
- [25] Lapuerta, M.; Rodríguez-Fernández, J.; Agudelo, J.R.; *Bioresource Technology* **2008**, *99*, 731–740.
- [26] Çetinkaya, M.; Ulusoy, Y.; Tekin Y.; Karaosmanoglu, F.; *Energy Conversion and Management* **2005**, *46*, 1279–1291.
- [27] http://www.tecbio.com.br/imagens/downloads/Biodiesel_tecbio.pdf, acessada em 17 de janeiro de 2008.
- [28] Hocevar, L.S.; Biocombustível de Óleos e Gorduras Residuais: As Pequenas Usinas e seu Papel Econômico e Social, disponível em http://www.geocities.com/lucianohocevar/GestaoResiduos/Hocevar_OGR_2006.doc, acessada em 17.01.08.
- [29] www.sistemafieg.org.br/site/fieg/pdf/biodiesel.pdf, acessado em 17.01.08.
- [30] Parente, E.J.S.; Biodiesel: Uma Aventura Tecnológica num País Engraçado, Ceará, 2003, disponível em <http://www.tecbio.com.br/artigos/Livro-Biodiesel.pdf> acessada em 17.01.08.
- [31] Altin, R.; Çetinkaya, S.; Yucesu, H.S.; *Energy Conversion and Management* **2001**, *42*, 529-538.
- [32] Shay, E.G.; *Biomass Bioenergy* **1993**, *4*, 227–242.
- [33] Schuchardt, U.; Sercheli, R.; Vargas, R.M.; *Journal of Brazilian Chemical Society* **1998**, *3*, 199-210.
- [34] Zanin, G.; Santana, C.C.; Bon, E.P.S.; Jordano, R.C.L.; Moraes, F.F.; Andrietta, S.R.; Carvalho Neto, C.C.; Macedo, I.C.; Lahr Filho, D.; Ramos, L.P.; Fontana, J.; *Biotechnology and Applied Biochemistry* **2000**, *84–86*, 1147–1161.
- [35] Ma, F.; Hanna, M.A.; *Bioresource Technology* **1999**, *70*, 1–15.
- [36] Chang, C.C.; Wan, S.W.; *Chemistry Research* **1947**, *39*, 1543–1548.
- [37] Chavanne, C.G.; *Belgian Patent* 422,877. *Chem. Abstr.* **1938**, 32:4313
- [38] Chavanne, G., *Bulletin Agricultural Congo Belge* **1942**. *10*, 52–58. *Chem. Abstr.* 38:2183 (1944).
- [39] Keim, G.I.; *US Patent* 2,383-601, **1945**, *Chem Abstr.* 40:4617 (1946).
- [40] Hill, K.; *Pure and Applied Chemistry* **2000**, *72*, 1255–1264.

- [41] Schuchardt, U.; Ribeiro, M.L.; Gonçalves, A.R.; *Química Nova* **2001**, *24*, 247–251.
- [42] Borges, G.P.; *Anais da Academia Brasileira de Ciências* **1944**, *3*, 206–209.
- [43] Otto, R.B.; Gasolina derivada dos óleos vegetais. *Boletim de Divulgação do Instituto de Óleos*. **1945**, *3*, 91–99.
- [44] Goldemberg, J.; Coelho, S.T.; Plínio, M.N.; Lucond, O.; *Biomass and Bioenergy* **2004**, *26*, 301–304.
- [45] Sant’anna, J.P.; *Química e Derivados* **2003**, *416*, 8–18.
- [46] Prates, C.P.T.; Pierobon, E.C.; Costa, R.C.; Formação do mercado de biodiesel no Brasil, BNDES Setorial, Rio de Janeiro, **2007**, *25*, 39-64.
- [47] Ramos, L.P.; Kucek, K.; Domingos, A.K.; Wilhem, H.M.; *Biotechnology, Ciência e Desenvolvimento* **2003**, *31*, 28–37.
- [48] NBB, 2004. National Biodiesel Board. Biodiesel fact sheets disponível em <http://www.biodiesel.org/resources/fuelfactsheets> acessada em 17.01.08.
- [49] <http://www.biodiesel.gov.br>, acessada em 17.01.08.
- [50] Suarez, P.A.Z.; Meneghetti S. M. P., Ferreria, V. F.; *Química Nova* **2006**, *29*, 1157-1157,
- [51] http://www.anp.gov.br/petro/capacidade_plantas.asp, página acessada em 17.01.08.
- [52] Accarini, J.H.; Seminário *Investimentos em Biodiesel*, Rio de Janeiro, 16 de março de **2006**.
- [53] http://www.anp.gov.br/petro/dados_estatisticos.asp, acessado em 17.01.08.
- [54] Crabbe, E.; Nolasco-Hipolito, C.; Kobayashi, G.; Sonomoto, K.; Ishizaki, A; *Process Biochemistry* **2001**, *37*, 65–71.
- [55] Felizardo, P.; Correia, M.J.N.; Raposo, I.; Mendes, J.F.; Berkemeier, R.; Bordado, J.M.; *Waste Management* **2006**, *26*, 487–494.
- [56] Singh, A.; He, B.; Thompson, J.; Van Gerpen, J.; *Applied Engineering in Agriculture* **2006**, *22*, 597-600.
- [57] Marchetti, J.M.; Miguel, V.U.; Errazu, A. F; *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2007**, *11*, 1300-1311.
- [58] Ma, F.; Clements, L.D.; Hanna, M.A.; *American Society of Agricultural Engineers (ASAE)* **1998**, *4*, 1261-1264.
- [59] Bouaid, A.; Dias, Y.; Martinez, M.; Aracil, J.; *Catalysis Today* **2005**, *106*, 193-196.
- [60] Encinar, J.M.; González, J.F.; Rodríguez, J.J.; Tejedor, A.; *Energy and Fuels* **2002**, *16*, 443-450.
- [61] Fukuda, H.; Kondo, A.; Noda, H.; *Journal of Bioscience and Bioengineering* **2001**, *92*, 405-416.
- [62] Colucci, J.A.; Borrero E.E.; Alape F.; *Journal of the American Oil Chemists’ Society* **2005**, *82*, 525-530.
- [63] Berrios, M.; Siles, J.; Martín, M.A.; Martín, A.; *Fuel* **2007**, *86*, 2383-2388.

- [64] Santacesaria, E.; Tesser, R.; Serio M. D.; Guida, M.; Gaetano, D.; Agreda, A.G.; *Industrial and Engineering Chemistry Research* **2007**, *46*, 5113-5121.
- [65] Tastoush, G.M.; Al-Widyan, M.; Al-Jarrah, M.M.; *Energy Conversion and Management* **2004**, *45*, 2697-2711.
- [66] Schuchardt, U.; Vargas, R.M.; Gelbard, G.; *Journal of Molecular Catalysis A* **1995**, *99*, 65-70.
- [67] Schuchardt, U.; Vargas, R.M.; Gelbard, G.; *Journal of Molecular Catalysis A* **1996**, *109*, 37-44.
- [68] Sheeham, J.; Camobreco, V.; Duffield, J.; Graboski, M.; Shpapouri, H.; An Overview of Biodiesel and Petroleum Diesel Life Cycles, U.S. Department of Energy, Office of Scientific and Technical Information, (1998) disponível em <http://www.biodiesel.com/PDF/Biodiesel%20Life%20Cycle.pdf>, acessado Colucci, J.A.,.
- [69] Gerpen, J.V.; *Fuel Processing Technology* **2005**, *86*, 1097-1107.
- [70] Al-Widyan, M.; Al-Shyoukh, A. O.; *Bioresource Technology* **2002**, *85*, 253-256.
- [71] Zheng, S.; Kates, M.; Dubé, M.A.; McLean, D.D.; *Biomass and Bioenergy* **2006**, *30*, 267-272.
- [72] Xie, W.; Huang, X.; Li, H.; *Bioresource Technology* **2007**, *98*, 936-939.
- [73] Sercheli, R.; Vargas, R. M.; Schuchardt, U.; *Journal of the American Oil Chemists Society* **1999**, *76*, 1207-1210
- [74] Schuchardt, U.; Garcia, C.M.; Marciniuk, L.L.; Mutterle, R.B.; Pedido de patente PI 10600105-0, depositada no INPI em 13/01/2006.
- [75] Marchetti, J.M.; Miguel, V.U.; Errazu, A. F.; *Fuel* **2007**, *86*, 906-910.
- [76] Shibasaki-Kitakawa, N.; Honda, H.; Kuribayashi, H.; Toda, T.; Fukumura, T.; Yonemoto, T.; *Bioresource Technology* **2007**, *98*, 416-421.
- [77] Ni, J.; Meunier, F.C.; *Applied Catalysis A: General* **2007**, *333*, 122–130.
- [78] Altiparmak, D.; Keskin, A.; Koca, A.; Gürü, M.; *Bioresource Technology* **2007**, *98*, 241–246.
- [79] Modi, M.K.; Reddy, J.C.R.; Rao, B.V.S.K.; Prasad, R.B.N.; *Bioresource Technology* **2007**, *98*, 1260-1264.
- [80] Shah, S.; Sharma, S.; Gupta, M.N.; *Energy and Fuels* **2004**, *18*, 154-159.
- [81] Belafi-Bako, K.; Kovacs, F.; Gubicza, L.; Hancsok, J.; *Biocatalysis and Biotransformation* **2002**, *20*, 437-439.
- [82] Shieh, C.J.; Liao, H.F.; Lee, C.C.; *Bioresource Technology* **2003**, *88*, 103-106.
- [83] Hsu, A.F.; Jones, K.; Foglia, T.A.; Marmer, W.N.; *Biotechnology and Applied Biochemistry* **2002**, *36*, 181-186.
- [84] Iso, M.; Chen, B.X.; Eguchi, M.; Kudo, T.; Shreestha, S.; *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic* **2001**, *16*, 53-58.
- [85] Saka, S.; Kusdiana, D.; *Fuel* **2001**, *80*, 693-698
- [86] Demirbas, A.; *Energy Conversion and Management* **2007**, *48*, 937–941.

- [87] Imahara, H.; Minami, E.; Hari, S.; Saka, S.; *Fuel* **2008**, *87*, 1–6.
- [88] He, H.; Wang T.; Zhu, S.; *Fuel* **2007**, *86*, 442–447.
- [89] Otera, J.; *Chemical Reviews* **1993**, *93*, 1449-1470.
- [90] Taft, R.W.Jr.; Newman, M.S.; Verhoek, F.H.; *Journal of the American Oil Chemists Society* **1950**, *72*, 4511-4519.
- [91] Vicente, G.; Martinez, M.; Aracil, J.; *Bioresource Technology* **2004**, *92*, 297-305.
- [92] Dorado, M.P; Ballesteros, E.; Almeida, J.A.; Schellet, C.; Lohrlein, H.P.; Krause, R.; *Transactions of the ASAE* **2002**; *45*, 525–529.
- [93] Freedman, B.; Pryde, E.H.; Mounts, T.L.; *Journal of the American Oil Chemists Society* **1984**, *61*, 1638-1643.
- [94] Turck, R.; **2002**, *Patente* USP 0156305.
- [95] Tomasevic, A.V.; Marinkovic, S.S.; *Fuel Processing and Technology* **2003**, *81*, 1–6.
- [96] Zhou, W.; Konar, S.K; Boocock, D.G.V.; *Journal of the American Oil Chemists Society*, **2003**, *80*, 367–71.
- [97] Freedman, B.; Butterfield, R.O.; Pryde, E.H.; *Journal of the American Oil Chemists Society* **1986**, *63*, 1375-1980.
- [98] Schwab, A.W.; Baghy, M.O.; Freedman, B.; *Fuel* **1987**, *66*, 1372-1378.
- [99] Graille, J.; Lozano, P.; Pioch, D.; Geneste, P.; *Oléagineux* **1986**, *41*, 457-464.
- [100] Aksoy, H.A.; Becerik, I.; Karaosmanoglu, F.; Yamaz, H.C.; Civelekoglu, H.; *Fuel* **1990**, *69*, 600-603.
- [101] Tanaka, Y.; Okabe, A.; Ando, S.; US. Pat. Appl. 4,303,590 (Cl. C11C3/02), **1981**; *Chem. Abstr.* *94*: P 139250r (1981).
- [102] Gaskoks-Vertrieb GmbH; Austrian AT 387,399 (Cl.C11C3/04), **1989**; *Chem. Abstr.* *110*: P196201y (1989).
- [103] Wimmer, T.; Pat. Ind. Appl. WO 9309,212 (Cl C11C3/04), **1993**; *Chem. Abstr.* *120*: P10719b (1994).
- [104] Graille, J.; Lozano, P.; Pioch, D.; Geneste, P.; *Oléagineux* **1985**, *40*, 271-276.
- [105] Filip, V.; Zajic, V.; Smidrkal, *Revue Francaise des Corps Gras* **1992**, *39*, 91-94.
- [106] Bajwa, U.; Bains, G.S.; *Journal of Food Science and Technology* **1987**, *24*, 81-83.
- [107] Kucek, K. T.; César-Oliveira, M.A.F.; Wilhelm, H.M.; Ramos, L.P.; *Journal of the American Oil Chemists' Society* **2007**, *84*, 385–392.
- [108] Ma F.; Clements L.D.; Hanna, M.A.; *Bioresource Technology* **1999**; *69*:289–93.
- [109] Solomons, T.W.; Graham - Fryhle, Craig B. *Química Orgânica*, 2º Ed. LTC.; Rio de Janeiro, 2006, p 588.

- [110] Ribeiro, E. P.; Seravalli, E. A.; *Química de Alimentos* Ed. Edgard Blucher Ltda, São Paulo, **2004**, p 196.
- [111] Allinger, N. L.; Cava, M. P.; Jongh, D.C.; Johnson, C.R.; Lebel, N.A.; Stevens, C. L.; *Química Orgânica*, Ed. Guanabara: Rio de Janeiro, **1978**, p 964.
- [112] Felizardo, P.M.G.; Centro de Informação de Resíduos, Portugal, **2003**, p 164.
- [113] Wust, E.; Estudo da viabilidade técnico-científica da produção de biodiesel a partir de resíduos gordurosos, Centro de Ciências Tecnológicas, da Universidade Regional de Blumenau – FURB, Blumenau, Tese de Mestrado em Engenharia Ambiental, **2004**, 101 p.
- [114] Demirbas, A.; *Energy Conversion and Management* **2003**, *44*, 2093-2109.
- [115] Lebedevas, S.; Vaicekauskas, A.; *Energy and Fuels* **2006**, *20*, 2274-2280
- [116] Rosenhaim, R.; Tavares, M.L.A.; Conceição, M.M.; Lima, A.E.A.; Santos I.M.G.; Souza, A.G.; Estudo por Termogravimetria do Biodiesel de Origem de Óleos Vegetais Usados, Misturas B5, B10, B15, B20 e B25 e Diesel Mineral. Disponível em <http://www.biodiesel.gov.br/docs/congresso2006/Armazenamento/EstudoTermogravidade4.pdf>, 2006, p. 181-185, acessada em 17.01.08.
- [117] Meirelles, F.S.; Biodiesel. Brasília, TECPAR – Instituto de Tecnologia do Paraná, 2003. disponível em <http://sbirt.ibict.br/upload/sbirt341.html>, acessado em 18.01.08
- [118] Revista ABCZ - Associação Brasileira dos Criadores de Zebu –ABCZ <http://www.abcz.org.br/site/produtos/revista/04/mat29.php3>, acessado em 18.01.08.
- [119] <http://www.aazevedo.ind.br/sebo.htm>, acessado em 18.01.08.
- [120] <http://www.aboissa.com.br/sebo/espec.htm> acessado em 18.01.08.
- [121] Carvalho, M.; Vilela, P.S.; Oliveira, R.O.; Biodiesel em Minas Gerais: riscos e oportunidades, 2007, disponível em <http://www.faemg.org.br/arquivos/Biodiesel%20em%20Minas%20Gerais%20-%20riscos%20e%20oportunidades.pdf>, acessada em 18.01.08.
- [122] Lang, X.; Dalai, A.K.; Bakhshi, N.N.; Reaney, M.J.; Hertz, P.B *Bioresource Technology* **2001**, *80*, 53-62.
- [123] Costa, F. A. G.; Machado, I. L.; Reis, R. F.; Biodiesel para Investidores, Sistema FIEG - Federação das Indústrias do Estado de Goiás, SENAI - Departamento Regional de Goiás, disponível em www.sistemafieg.org.br/site/fieg/pdf/biodiesel.pdf, acessado em 18.01.08.
- [124] <http://www.revistabiodiesel.com.br/por-dentro-do-biodiesel/10.html>, Etanol: saiba mais sobre suas vantagens e desvantagens na produção do biodiesel, Por dentro do biodiesel, fascículo 10, acessado em 18.01.08.
- [125] Bouças, C.; Glicerina de biodiesel inunda mercado no país e derruba preços, disponível em <http://www.biodieselbr.com/noticias/biodiesel/glicerina-biodiesel-inunda-mercado-pais-derruba-precos-02-05-07.htm>, acessada em 18.01.08.

- [126] Ferres, D.; Análise integrada dos custos de produção e comercialização do biodiesel no Brasil. In: Seminário Internacional Sobre Biodiesel (ABIOVE / TECPAR), **2003**, Curitiba.
- [127] H-BIO: O novo diesel da Petrobras disponível em <http://www.biodieselbr.com/destaques/2006/h-bio-novo-diesel-petrobras.htm>, acessada em 18.01.08.
- [128] Revista BiodieselBR.com, Especificações do Biodiesel, <http://www.biodieselbr.com/biodiesel/especificacoes/especificacao-biodiesel.htm>, acessado em 17/01/08.
- [129] Revista BiodieselBR.com, Especificações do Biodiesel no Brasil, <http://www.biodieselbr.com/biodiesel/especificacoes/especificacao-biodiesel-brasil.htm>, acessado em 17/01/08.
- [130] ANP **2004**, Resol. ANP nº41 04/07/2004, e ANP nº 42 14/07/2004 disponível em <http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll?f=templates&fn=default.htm&vid=anp:10.1048>, acessada em 17.01.08.
- [131] ANP **2006**, Resolução ANP nº15, 17/07/2006, disponível em <http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll?f=templates&fn=default.htm&vid=anp:10.1048>, acessada em 17.01.08.
- [132] Knothe G.; *Journal of the American Oil Chemists' Society* **2006**; *10*, 823-33.
- [133] Anastopoulos, G.; Lois, E.; Serdari, A.; Zankos, F.; Stornas, S.; Kalligeros, S.; *Energy and Fuels* **2001**; *15*, 106-12.
- [134] Kerschbaum, S.; Rinke, G.; *Fuel* **2004**, *83*,:287-91.
- [135] Knothe, G.; Steidley, K.R.; *Fuel*, **2005**; *84*, 1059-65.
- [136] Joshi, R.M., Pegg, M.J.; *Fuel* **2007**; *86*, 143-51.
- [137] Araújo, R.M.; disponível em http://www.inmetro.gov.br/noticias/conteudo/painelBio_Rosangela.pdf, acessado em 17.01.08.
- [138] Cardoso, J.J.F.; Costa, A.; Almeida, M.A.P.; Melo, C.K.; Cardias, H.T.C., pág. 302 a 306, disponível em <http://www.biodiesel.gov.br/docs/congresso2006/Caracterizacao/CaracterizacaoBiodiesel15.pdf>, acessada em 17.01.08.
- [139] Costa, B.; Caracterização e Controle da Qualidade do Biodiesel: Aspectos Gerais, disponível em <http://www.iapar.br/biodiesel/controqual.pdf>, acessada em 17.01.08.
- [140] EN 14111, Fat and oil derivatives – Fatty acid Methyl Esters (FAME) – Determination of iodine value, European Committee for Standardization, **2003**.
- [141] EN 14104, Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of acid value, European Committee for Standardization, **2001**.
- [142] NBR 14448, Produtos de petróleo – Determinação do índice de acidez pelo método de titulação potenciométrico, **2001**.

- [143] EN 14103, Fat and oil derivatives – Fatty Acid Methyl Esters (FAME) – Determination of ester and linolenic acid methyl ester contents, European Committee for Standardization, **2001**.
- [144] EN 14110, Fat and oil derivatives – Fatty Acid Methyl Esters (FAME) – Determination of methanol content; European Committee for Standardization, **2001**.
- [145] NBR 14598 - Produtos de petróleo – Determinação do ponto de fulgor pelo aparelho de vaso fechado Pensky-Martens, **2002**.
- [146] AOCS. Official Method Cc 17-79: Soap in oil, titrimetric method. Sampling and analysis of commercial fats and oils. **1996**.
- [147] EN 14109, Fat and oil derivatives – Fatty acid Methyl Esters (FAME)- Determination potassium content by atomic absorption spectrometry, European Committee for Standardization, **2001**.
- [148] EN 14108, Fat and oil derivatives – Fatty acid Methyl Esters (FAME)- Determination sodium content by atomic absorption spectrometry, European Committee for Standardization, **2001**.
- [149] Milttebach, M; *Bioresource Technology* **1996**, 56, 7-11.
- [150] Plank, C.; Lorbeer, E.; *Journal of Chromatography A* **1995**, 697, 461-468.
- [151] Knothe, G.; *Fuel Processing and Technology* **2005**, 86, 1059-1070.
- [152] Graboski, M.S.; McCormick, R.L.; *Progress in Energy Combustion Science* **1998**, 24, 125-164.
- [153] Demirbas, A.; *Progress in Energy and Combustion Science* **2005**, 31, 466-487.
- [154] Marafi, A.; Al-Hendi, A.; Al-Mutawa, A.; Stanislaus, A.; *Energy and Fuels* **2007**, 21, 3401-3405.
- [155] Bahadur, N. P.; Boocock, D. G. B.; Konar, S. K.; *Energy and Fuels* **1995**, 9, 248-256.
- [156] Adebanjo, A. O.; Dalai, A. K.; Bakhshi, N. N., *Energy and Fuels* **2005**, 19, 1735-1741.
- [157] Dandik, L.; Aksoy, H. A. *Fuel Processing and Technology* **1998**, 57, 81-92.
- [158] Ali, Y.; Hanna, M. A.; Cuppett, S. L.; *Journal of the American Oil Chemists' Society* **1995**, 72, 1557-1564.
- [159] Cookson, D. J.; Iliopoulos D. J., P.; Smith, B. E. *Fuel* **1995**, 74, 70-78.
- [160] Goodrum, J. W. *Biomass and Bioenergy* **2002**, 22, 205-211.
- [161] Morita, T; Assumpção, R. M. V., Manual de Soluções, Reagentes e Solventes, 2. ed. Editora Edgar Blucher. **1995**, 276p.
- [162] Ministério da Agricultura e Reforma Agrária, Portaria nº 108, de 04 de setembro de **1991**, método nº 22, disponível em <http://extranet.agricultura.gov.br/sislegis-consulta/consultarLegislacao.do?operacao=visualizar&id=3077>, acessado em 18.01.08

- [163] Lanças, F.M., *Cromatografia em Fase Gasosa*, 1. edição, Editora Acta Eventos, São Carlos, SP, **1993**, 240p.
- [164] Vicente, G.; Martínez, M.; Aracil, J.; *Bioresource Technology* **2007**, *98*, 1754-1761.
- [165] Alcantara, R.; Amores, J.; Canoira, L.; Fidalgo, E.; Franco, M. J.; Navarro, A.; *Biomass and Bioenergy* **2000**, *18*, 515-527.
- [166] Bajpai, D.; Tyagi, V. K.; *Journal of Oleo Science* **2006**, *55*, 487-502.
- [167] Kaul, S.; Saxena, R.C.; Kumar, A.; Negi, M.S.; Bhatnagar, A.K.; Goyal, H.B.; Gupta, A.K.; *Fuel Processing and Technology* **2007**, *88*, 303-307.
- [168] Rakopoulos, C.D.; Antonopoulos, K.A.; Rakopoulos, D.C.; *Energy Conversion and Management* **2007**, *48*, 1881-1901.
- [169] Kalam, M.A.; Masjuki, H.H. *Biomass and Bioenergy* **2002**, *23*, 471-479.
- [170] Conceição, M.M.; Candeia, R.A.; Silva, F.C.; Bezerra, A.F.; Fernandes, J.; Souza, A.G.; *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2007**, *11*, 964-975.
- [171] Gros, A.T.; Feuge, R.O.; *Journal of the American Oil Chemists' Society* **1952**, *29*, 313-317.
- [172] Ramadhas, A.S.; Jayaraj, S.; Muraleedharan, C.; *Fuel* **2005**, *84*, 335-340.
- [173] Turrio-Baldassarri, L.; Battistelli, C.L.; Conti, L.; Crebelli, R.; De Berardis, B.; Iamiceli, A.L.; Gambino, M.; Iannaccone, S.; *Science of the Total Environment* **2004**, *327*, 147-162.
- [174] Dorado, M. P.; Ballesteros, E.; Arnal, J.M.; Gómez, J.; López, F.J.; *Fuel* **2003**, *82*, 1311-1315.
- [175] Wyatt, V.T.; Hess, M.A.; Dunn, R.O.; Foglia, T.A.; Haas, M.J.; Marmar, W.N. *Journal of American Oil Chemists Society* **2005**, *82*, 585-591.
- [176] Krisnangkura, K.; *Journal of the American Oil Chemists' Society* **1986**, *63*, 552-553.
- [177] Klopfenstein, W.E.; *Journal of the American Oil Chemists' Society* **1985**, *62*, 1029-1031.
- [178] Freedman, B.; Bagby; M.O.; *Journal of the American Oil Chemists Society* **1990**, *67*, 565-571.

**atividades propostas
para a continuação
do trabalho**

7. ATIVIDADES PROPOSTA PARA CONTINUAÇÃO DO RABALHO

Para a continuação do presente trabalho podem-se propor as seguintes atividades:

- 1 – Testes em escala piloto de outros óleos vegetais de alta viscosidade (palma e mamona);
- 2 – Testes em misturas de óleos vegetais com gorduras animais, visando a melhoria da qualidade do biodiesel produzido em relação às suas propriedades térmicas e viscosidade;
- 3 - Testes com diferentes processos de purificação do biodiesel produzido, incluindo a purificação por adsorção em sólidos porosos;
- 4 – Estudo de catálise mista em matérias primas com acidez superior a 5 %;
- 5 – Estudo da viabilidade econômica de instalação da planta KCR-20.

anexos

ANEXO 1: Tabela com a Especificação do Biodiesel B100, de acordo com a Resolução 42 da ANP

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE	MÉTODO		
			NBR	ASTM D	EN/ISO
Aspecto	-	LII (1)	-	-	-
Massa específica a 20°C	kg/m ³	Anotar (2)	7148, 14065	1298,4052	-
Viscos. Cinem. a 40°C,	mm ² /s	Anotar (3)	10441	445	EN ISO 3104
Água e Sedim. máx. (4)	% vol.	0,050	-	2709	-
Contaminação Total (6)	mg/kg	Anotar	-	-	EN 12662
Ponto de fulgor, mín.	°C	100,0	14598	93	EN ISO3679
Teor de éster (6)	% massa	Anotar	-	-	EN 14103
Destil. 90% vol. rec. máx.	°C	360 (5)	-	1160	-
Resíduo de carbono dos 100% destilados, máx.	% massa	0,10	-	4530, 189	EN ISO 10370
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,020	9842	874	ISO 3987
Enxofre total (6)	% massa	Anotar	-	4294, 5453	EN ISO 14596
Sódio + Potássio, máx	mg/kg	10	-	-	EN 14108, EN 14109
Cálcio + Magnésio (6)	mg/kg	Anotar	-	-	EN 14538
Fósforo (6)	mg/kg	Anotar	-	4951	EN 14107
Corrosividade ao cobre, 3h a 50 °C, máx.	-	1	14359	130	EN ISO 2160
Número de Cetano (6)	-	Anotar	-	613	EN ISO 5165
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	(7)	14747	6371	-
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,80	14448	664	EN 14104 (8)
Glicerina livre, máx.	% massa	0,02	-	6584 (8,9)	EN 14105, EN 14106 (8,9)
Glicerina total, máx.	% massa	0,38	-	6584 (8,9)	EN 14105 (8,9)
Monoglicérides (6)	% massa	Anotar	-	6584 (8,9)	EN 14105 (8,9)
Diglicérides (6)	% massa	Anotar	-	6584 (8,9)	EN 14105 (8,9)
triacilgliceróis (6)	% massa	Anotar	-	6584 (8) (9)	EN 14105 (8,9)
Metanol ou Etanol, máx.	% massa	0,5	-	-	EN 14110 (8)
Índice de lodo (6)		Anotar	-	-	EN 14111 (8)
Estabilidade à oxidação a 110°C, mín	h	6	-	-	EN 14112 (8)

(1) LII – Límpido e isento de impurezas; (2) A mistura óleo diesel/biodiesel utilizada deverá obedecer aos limites estabelecidos para massa específica a 20°C constantes da especificação vigente da ANP de óleo diesel automotivo; (3) A mistura óleo diesel/biodiesel utilizada deverá obedecer aos limites estabelecidos para viscosidade a 40°C constantes da especificação vigente da ANP de óleo diesel automotivo; (4) O método EN ISO12937 poderá ser utilizado para quantificar a água não dispensando a análise e registro do valor obtido para água e sedimentos pelo método ASTM D 2709 no Certificado da Qualidade; (5) Temperatura equivalente na pressão atmosférica; (6) Estas características devem ser analisadas em conjunto com as demais constantes da tabela de especificação a cada trimestre civil. Os resultados devem ser enviados pelo produtor de biodiesel à ANP, tomando uma amostra do biodiesel comercializado no trimestre e, em caso de neste período haver mudança de tipo de matéria-prima, o produtor deverá analisar número de amostras correspondente ao número de tipos de matérias-primas utilizadas; (7) A mistura óleo diesel/biodiesel utilizada deverá obedecer aos limites estabelecidos para ponto de entupimento de filtro a frio constantes da especificação vigente da ANP de óleo diesel automotivo; (8) Os métodos referenciados demandam validação para as oleaginosas nacionais e rota de produção etílica; (9) Não aplicáveis para as análises mono-, di-, triacilgliceróis, glicerina livre e glicerina total de palmiste e coco. No caso de biodiesel oriundo de mamona deverão ser utilizados, enquanto não padronizada norma da Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT para esta determinação, os métodos: do Centro de Pesquisas da Petrobrás - CENPES constantes do ANEXO B para glicerina livre e total, mono e diglicérides, triacilgliceróis.

ANEXO 2: PRODUÇÃO CIENTÍFICA

1 TRABALHOS ENVIADO PARA PUBLICAÇÃO

- 1.1 Moraes, M.S.A.; Krause, L.C.; da Cunha, M.E.; Faccini, C.S.; Menezes, E.W.; Cataluña, R.; Rodrigues, M.R.A.; Caramão, E.B. Tallow biodiesel: properties evaluation and consumption tests in diesel engine. Energy and Fuels, aceito em fevereiro de 2008 (já on line).
- 1.2. Krause, L.C.; Moraes, M.S.A.; da Cunha, M.E.; Faccini, C.S.; Jacques, R.A.; Almeida, S.R.; Rodrigues, M.R.A.; Caramão, E.B. Beef tallow biodiesel produced in a pilot scale, submetido ao Fuel Processing & Technology, março de 2008.
- 1.3. da Cunha, M.E.; Moraes, M.S.A.; Faccini, C.S.; Krause, L.C.; Brasil, M.C.; Almeida, S.R.; Rodrigues, M.R.A.; Caramão, E.B. Characterization of biodiesel produced from mixtures of beef tallow and soybean oil, submetido ao Biomass & Bioenergy, março de 2008.

2 TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS

2.1 2º SIMCRO – II Simpósio de Cromatografia, Águas de São Pedro, São Paulo de 18 a 20 de outubro de 2006. Apresentação de pôster do trabalho: Chromatographycal comparison of Biodiesel from Soybean and from Chicken Fat. Moraes, M.S.A.; Faccini, C.S.; Cunha, M.E.; Krause, L.C.; Sanches Filho, P.J.; Rodrigues, M.R.A.; Caramão, E.B. Resumo publicado nos anais do Simpósio.

2.2 14º ENQA – Encontro Nacional de Química Analítica, João Pessoa, Paraíba de 07 a 11 de outubro de 2007. Apresentação de pôster do trabalho: Aplicação de cromatografia gasosa bidimensional abrangente (GCxGC) na separação de misturas de biodiesel de sebo e diesel. Moraes, M.S.A.; Krause, L.C.; Rodrigues, M.R.A.; Caramão, E.B.; Bortoluzzi, J.H.; Mühlen, C.V. Resumo publicado nos anais do Encontro.

2.3 14º ENQA – Encontro Nacional de Química Analítica, João Pessoa, Paraíba de 07 a 11 de outubro de 2007. Apresentação de pôster do trabalho: Produção e caracterização de biodiesel: Parte 1: Biodiesel de sebo produzido em usina piloto e testes de consumo em motor. Moraes, M.S.A.; Faccini, C.S.; Cunha, M.E.; Krause, L.C.; Rodrigues, M.R.A.; Caramão, E.B.; Cataluña, R.; Menezes, E.W. Resumo publicado nos anais do Encontro.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)