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

CARACTERIZAÇÃO DE BIODIESEL PRODUZIDO COM MISTURAS BINÁRIAS DE SEBO BOVINO, ÓLEO DE FRANGO E ÓLEO DE SOJA

MICHELE ESPINOSA DA CUNHA

Dissertação de mestrado

Porto Alegre, março de 2008.

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

CARACTERIZAÇÃO DE BIODIESEL PRODUZIDO COM MISTURAS DE MATÉRIAS PRIMAS: SEBO BOVINO, ÓLEO DE FRANGO E ÓLEO DE SOJA

Dissertação apresentada como requisito parcial para a obtenção do grau de mestre em Química

Porto Alegre, março de 2008

A presente dissertação foi realizada inteiramente pela autora, exceto as colaborações as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre maio de 2006 e fevereiro de 2008, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob a Orientação da Professora Doutora Elina Bastos Caramão. A dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Química pela seguinte banca examinadora:

_____

Profa. Dra. Eniz Conceição Oliveira

_____

Profa. Dra. Maria Regina Alves Rodrigues

_____

Profa. Dra. Márcia Messias da Silva

Profª. Dra. Elina Bastos Caramão
Orientadora

Profª. Dra. Nádya Pesce da Silveira
Coordenadora do PPGQ

Michele Espinosa da Cunha

"O mundo é como um espelho que devolve a cada pessoa o reflexo de seus próprios pensamentos.
A maneira como você encara a vida é que faz toda diferença."
(Luis Fernando Veríssimo)

AGRADECIMENTOS

Ao finalizar este importante projeto em minha vida, vejo que devo agradecimentos a muitas pessoas que de alguma maneira colaboraram para o sucesso deste trabalho. Assim gostaria de agradecer a estas pessoas, por sua contribuição nesta etapa tão importante de minha vida profissional.

A Deus, que sempre me acompanha e protege, a quem agradeço nas horas alegres e a quem recorro nos momentos de maior dificuldade, e onde sempre encontro amparo.

A toda minha família, especialmente a minha querida mãe, pelo orgulho, consideração e grande amor, minha irmã Lisiane, pelo incansável suporte em casa e ajuda de sempre. Ao querido Leandro pelo incentivo, apoio e valorosa ajuda em momentos de necessidade.

À professora Elina Bastos Caramão, pela confiança e pela orientação, que em todos os momentos foi impecável, contornando as dificuldades, sendo paciente, ponderada, apoiando-me e direcionando-me para o crescimento profissional, possibilitando o sucesso deste trabalho.

Aos queridos amigos Luiza da Luz, Laiza Krause, Pedro José Sanches e Maria Regina Rodrigues por terem me aberto as portas certas nos momentos certos, empenhando seus nomes como garantia de meu trabalho, assim como pelo carinho, amizade apoio e confiança durante todo este período.

Aos colegas do Laboratório de Química Analítica Ambiental e Oleoquímica, pela agradável convivência. Especialmente à Dra. Márcia Brasil, sempre fazendo o possível para suprir as necessidades de lojística no laboratório, assim como a Dra. Lisiane Freitas e Dr. Rogério Petersen pelo auxílio nas tarefas de laboratório.

A querida colega do “grupo biodiesel” e amiga que encontrei no início desta etapa, Candice Faccini, pela amizade, apoio e carinho, me inserindo em seu meio com muito afeto.

A amiga Silvana Moraes que além de colega no desenvolvimento das atividades do “grupo biodiesel” também se fez presente em momentos de dúvida com confiança e bom humor.

Aos amigos Quelen Reiznautt, Taise Caramão e Charles dal Castel, pelo carinho e alegres momentos de descontração e companheirismo.

Ao CNPq pela bolsa de estudos.

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) por fornecer suporte
institucional e instalações para o trabalho experimental;

A todos que de alguma maneira colaboraram para a realização deste trabalho.

SUMÁRIO

		Pág.
	DECLARAÇÃO DE AUTORIA E ORIENTAÇÃO	i
	DEDICATÓRIA	ii
	AGRADECIMENTOS	iiii
	SUMÁRIO	v
	LISTA DE TABELAS	vii
	LISTA DE FIGURAS	viii
	ABREVIATURAS, FÓRMULAS E SIGLAS	ix
	RESUMO	Xi
	ABSTRACT	xii
1	INTRODUÇÃO	1
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	7
2.1	O biodiesel	8
2.2	Matéria-prima	8
2.2.1	Óleos vegetais	10
2.2.2	Gorduras animais	11
2.3	Metodologia para produção do biodiesel	12
2.3.1	Transesterificação	12
2.4	A purificação do biodiesel	14
2.5	Análise do biodiesel	16
2.5.1	Índice de acidez	16
2.5.2	Massa específica	17
2.5.3	Viscosidade cinemática	19
2.5.4	Ponto de entupimento de filtro a frio	20
2.5.5	Ponto de fulgor	22
2.6	Seqüestro de Carbono e emissões	23
2.7	Objetivos deste trabalho	25
2.7.1	Objetivo geral	25
2.7.2	Objetivos específicos	25
3	PARTE EXPERIMENTAL	27
3.1	Matéria prima	28
3.2	Solventes e reagentes	28
3.3	Caracterização da matéria-prima	28
3.3.1	Índice de acidez para óleos vegetais e gorduras animais	28

		Pág.
3.3.2	Índice de iodo	29
3.3.3	Determinação da composição dos ácidos graxos das matérias-primas	30
3.4	Transesterificação com catálise básica	32
3.5	Purificação com Magnesol	34
3.6	Caracterização do biodiesel produzido	34
3.6.1	Índice de acidez	35
3.6.2	Determinação de ésteres metílicos totais	35
3.6.3	Massa específica	36
3.6.4	Viscosidade cinemática	36
3.6.5	Ponto de entupimento de filtro a frio	37
3.6.6	Ponto de fulgor	37
3.6.7	Análise cromatográfica de ésteres metílicos totais	37
4	APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	38
4.1	Matéria-prima	39
4.1.1	Índice de acidez e índice de iodo das matérias-primas	39
4.1.2	Análise cromatográfica de ácidos graxos das matérias-primas	40
4.2	Biodiesel	41
4.3	Resultados das análises do biodiesel	42
4.3.1	Índice de acidez	42
4.3.2	Determinação de ésteres metílicos totais	43
4.3.3	Propriedades combustíveis	43
4.3.3.1	Massa específica	45
4.3.3.2	Viscosidade cinemática	45
4.3.3.3	Ponto de entupimento de filtro a frio (PEFF)	45
4.3.3.4	Ponto de fulgor	46
4.3.4	Análise cromatográfica de ésteres metílicos do biodiesel	46
5	CONCLUSÕES	52
6	ATIVIDADES A SEREM DESENVOLVIDAS	55
7	REFERÊCIAS BIBLIOGRÁFICAS	57
8	ANEXOS	65

LISTA DE TABELAS

		Pág.
Tab. I:	Composição de ácidos graxos de gorduras animais em % m/m	12
Tab. II:	Comparação de teores de ácidos graxos livres e glicerol ligado em amostras de biodiesel com diferentes processos de purificação	15
Tab. III:	Comparação entre a massa específica de óleos puros e seus ésteres metílicos	18
Tab. IV:	Comparação dos dados de viscosidade dos óleos puros e seus ésteres metílicos	20
Tab. V	Comparação dos pontos de entupimento de filtro a frio do petrodiesel, biodiesel de soja, frango, sebo e banha	21
Tab. VI:	Comparação de valores do ponto de fulgor para biodiesel de diferentes óleos vegetais	22
Tab. VII:	Ésteres utilizados para a análise quantitativa de ácidos graxos totais	32
Tab. VIII:	Proporções das misturas das três matérias-primas usadas na produção de biodiesel	33
Tab. IX	Valores de índice de acidez e índice de iodo para o óleo de soja, óleo de frango e sebo bovino usados neste trabalho	39
Tab. X:	Resultado de análises cromatográficas para matéria-prima individual	40
Tab. XI	Resultados de acidez para as amostras de biodiesel produzidas	42
Tab. XII:	Resultados de conteúdo de ésteres para as amostras de biodiesel produzidas	43
Tab. XIII:	Principais propriedades combustíveis das amostras de biodiesel estudadas	44
Tab. XIV:	Resultado de análise cromatográfica dos ésteres metílicos nas amostras de biodiesel produzidas	47

LISTA DE FIGURAS

		Pág.
Fig. 1:	Fotografia do sistema de transesterificação usado: reator, banho termostático/ circulador de água e agitador mecânico	34
Fig. 2:	Cromatogramas das três matérias-primas usadas para a obtenção do biodiesel	41
Fig. 3:	Gráfico dos percentuais de ácidos graxos majoritários e saturados e insaturados nas matérias-primas	48
Fig. 4:	Cromatogramas de amostras de biodiesel obtidas a partir das três matérias-primas usadas individualmente	
Fig. 5:	Cromatogramas de amostras de biodiesel obtidas a partir da misturas de óleo de frango e sebo bovino, em diferentes proporções	50
Fig. 6:	Gráfico dos percentuais de ésteres majoritários e saturados insaturados nas amostras de biodiesel obtidas a partir das mistura de óleo de frango e sebo bovino	
Fig. 7:	Cromatogramas de amostras de biodiesel obtidas a partir da misturas de óleo de soja e sebo bovino, em diferentes proporções	51
Fig. 8:	Gráfico dos percentuais de ésteres majoritários e saturados insaturados nas amostras de biodiesel obtidas a partir das mistura de óleo de soja e sebo bovino.	
Fig. 9:	Cromatogramas de amostras de biodiesel obtidas a partir da misturas de óleo de soja e óleo de frango, em diferentes proporções	
Fig.10:	Gráfico dos percentuais de ésteres majoritários e saturados insaturados nas amostras de biodiesel obtidas a partir das mistura de óleo de frango e óleo de soja.	

ABREVIATURAS, FÓRMULAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANP	Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
AG	Ácidos Graxos
ASTM	Métodos e Técnicas Padrões Americanas (*do inglês "Association of Standard Techniques and Methods)*
B100	Biodiesel puro
B2	Mistura com 2% de biodiesel em 98% de diesel
BF_3	Tri-fluoreto de boro
CeCom	Centro de combustíveis da UFRGS
CO	Monóxido de carbono
CO_2	Dióxido de carbono
EM	Norma Européia (do inglês *European Norm*)
FAME	Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos (*do inglês "Fatty Acid Methyl Ester")*
GC	Cromatografia em fase Gasosa (*do inglês "Gas Chromatography")*
GC-FID	Cromatografia em fase Gasosa com detector de Ionização de Chama *(do inglês "Gas Chromatography with Flame Ionization Detector")*
GC-MS	Cromatografia em fase Gasosa com detector de Espectrometria de Massas *(do inglês "Gas Chromatography - Mass Spectrometry")*
HPAs	Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos
IA	Índice de Acidez
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
KOH	Hidróxido de potássio
m/m	Razão massa/massa
MAG	Monoacilglicerol
NaCl	Cloreto de sódio
NaOH	Hidróxido de sódio
Na_2SO_4	Sulfato de sódio
NBR	Norma brasileira
NOx	Óxidos de Nitrogênio

p.p.	Padrão primário
SCAN	Varredura de Espectro de Massas
SIM	Monitoramento Seletivo de Íons *(do inglês Single Ion Monitoring)*
SOx	Óxidos de enxofre
Split	Injeção cromatográfica com divisão de fluxo
PIB	Produto Interno Bruto
PEFF	Ponto de entupimento de filtro a frio
Ppm	Parte por milhão

RESUMO

O biodiesel é um combustível biodegradável e alternativo ao diesel de petróleo, constituído de ésteres alquílicos de ácidos graxos. Os ésteres alquílicos são produzidos a partir da transesterificação de óleos vegetais ou gorduras animais com álcool na presença de um catalisador básico. Neste trabalho o biodiesel foi obtido pela reação de transesterificação do sebo bovino, do óleo de soja e óleo de frango com metanol, utilizando KOH como catalisador. Além de produzir biodiesel dos óleos de soja e frango e do sebo bovino individualmente, também foi produzido biodiesel a partir de misturas binárias dos mesmos em diferentes proporções. Os óleos e gorduras utilizados como matéria-prima foram caracterizados quanto à composição de ácidos graxos, índice de acidez e índice de iodo. O biodiesel produzido foi submetido às análises do índice de acidez, composição de ácidos graxos e propriedades combustíveis, de acordo com as normas ASTM. Estas análises confirmaram que o método de transesterificação metílica alcalina nas condições aplicadas foi satisfatório para converter os ácidos graxos presentes nos óleos e gorduras aplicadas em ésteres metílicos, visto que suas propriedades combustíveis apresentaram-se de acordo com a especificação brasileira para as mesmas. As análises também demonstraram que a mistura de óleos e gorduras conferiram características semelhantes ao biodiesel obtido dos mesmos óleos e gorduras individualmente. Entre as amostras, o biodiesel de sebo bovino, com ésteres metilicos majoritários saturados, apresentou ponto de entupimento de filtro a frio mais elevado que os demais, e não adequado para ser utilizado em regiões frias. Notando-se que a adição de óleo de soja ou outro óleo com menor conteúdo de saturações, como o de frango, ao sebo bovino antes da transesterificação confere uma melhor característica ao produto final, o biodiesel.

ABSTRACT

Biodiesel is a biodegradable fuel, alternative to petrodiesel constituted by a mixture of alkyl (methyl or ethyl) esters of fatty acids. Fatty acids methyl esters (FAMEs) may be produced from the transesterification of vegetal oils or animal fats with methanol in the presence of a catalyst (acid or basic). In this work biodiesel was obtained by the transesterification of beef tallow, soybean oil and chicken oil, using KOH as catalyst and methanol. Beyond the production of biodiesel from these individual oils, it was also produced biodiesel starting from blends of these oils in variable proportions. The raw materials were characterized by acidic index, iodine index and chromatographic profile of fatty acids, while biodiesels were submitted to the main analyses of fuel properties, according the ASTM norms. The analyses confirmed that the transesterification method was satisfactory for all the raw materials and mixtures of them, due to the results of specification tests for the ANP 42 Resolution. These analyses also demonstrated that the mixtures of raw materials have similar properties to biodiesels from individual ones. Beef tallow, the most saturated raw material in this study, presented the higher cold filter plugging point, which avoided its utilization pure in cold climate regions. The temperature properties of beef tallow biodiesel can be reasonable improved by adding soybean oil or chicken oil in the raw material before transesterification.

1 INTRODUÇÃO

A energia tem sido através da história a base do desenvolvimento das civilizações. Nos dias atuais são cada vez maiores as necessidades energéticas para a produção de alimentos, bens de consumo, de serviços e de produção, lazer e finalmente para promover o desenvolvimento econômico, social e cultural. É assim evidente a importância da energia não só no contexto das grandes nações industrializadas, mas principalmente naquelas em via de desenvolvimento, cujas necessidades energéticas são ainda mais dramáticas e prementes.

Grande parte de toda a energia consumida no mundo é proveniente do petróleo, do carvão e do gás natural. Porém estas fontes já apresentam uma previsão de esgotamento futuro, tornando a procura por fontes alternativas de energia uma realidade cada vez mais relevante.

O mercado de petróleo lida com a probabilidade de que a relação entre seus diversos produtores possa se dissipar rapidamente, em particular, diante das pressões para diminuir o controle sobre a disponibilidade das reservas existentes, atualmente sendo contidas para estabelecer critérios políticos, como a dependência mundial do petróleo do Oriente Médio, que ainda deve perdurar, bem como sua importância estratégica.

Há também um problema que diz respeito a uma questão frequentemente referida - o controle ambiental - problema este configurado no risco que representa para o meio ambiente a mudança climática causada pela queima dos combustíveis fósseis.

Atualmente, o crescimento populacional e o desenvolvimento das cidades, exigem um aumento considerável nos transportes de grandes volumes de cargas e passageiros. Com este aumento, a utilização de diesel de petróleo tem sido cada vez maior o que acaba gerando algumas conseqüências desfavoráveis à sociedade, tanto em relação à poluição do meio ambiente, quanto ao problema de esgotamento de petróleo no planeta. Assim, é indispensável buscar alternativas energéticas para os combustíveis fósseis, que atendam aos requisitos econômicos, sociais e ambientais.

O Brasil, visando o aspecto ambiental e não tendo reservas suficientes para suprir suas necessidades em combustível para motores, vem procurando

fontes alternativas que possam atender essa demanda interna, há muito tempo. Com base nisso, várias opções foram testadas em motores tipo diesel, ressaltando-se a relevância da utilização do etanol de cana-de-açúcar e o aproveitamento de óleos vegetais e animais.

Buscando desenvolver pesquisas sobre biodiesel, o Brasil promoveu iniciativas para usos em testes, sendo um dos pioneiros ao registrar a primeira patente sobre o processo de produção deste combustível. Esta patente expirou sem que o país adotasse o biodiesel, mas a experiência ficou e se consolidou ao longo do tempo.

O biodiesel pode substituir total ou parcialmente o óleo diesel de petróleo em motores ciclo-diesel automotivos de caminhões, tratores e camionetas ou estacionários como geradores, podendo ser usado puro ou misturado ao diesel em diversas proporções. Esta, porém, é somente uma parte da vantagem econômica gerada, pois se deve considerar também o agro negócio vinculado ao biodiesel, que abrange a produção de matérias-primas e insumos agrícolas, processamentos e transporte, entre outras. Juntas essas atividades produzem efeitos multiplicadores sobre a renda, emprego e base de arrecadação tributária e alavancam o processo de desenvolvimento regional em médio prazo, com a exportação do novo combustível.

O Brasil ocupa uma posição de destaque no desenvolvimento e uso de fontes renováveis de energia devido à sua grande extensão territorial, clima e alternativas variadas, visto que todo território nacional dispõe de condições para o cultivo de oleaginosas.

Uma das alternativas está na produção desta energia a partir de biodiesel dos óleos vegetais, como o de soja, e gorduras animais, como o sebo bovino e o óleo de frango. Este pode substituir o óleo diesel, diminuindo impactos no meio ambiente, incentivando a economia interna com agro-negócio e a agricultura familiar.

Por outro lado, na cadeia produtiva de carnes de frango e bovina, resíduos são gerados, como o óleo de vísceras de frango e a gordura bovina, extraída das carcaças e partes menos nobres, possuindo potencial para a produção de biodiesel. Estes podem ser utilizados como fontes alternativas na produção do

biocombustível, com impactos ambientais e sociais menores que as fontes convencionais, gerando empregos e incentivos no meio rural.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 SITUAÇÃO ATUAL

Com 144 anos de existência, a indústria do petróleo movimenta centenas de milhões de dólares, sendo incontáveis os produtos que dependem da sua presença. Porém, estima-se que as reservas mundiais de petróleo possam acabar dentro dos próximos 100 anos[1,2]. Considerando este fato deve-se pensar em substitutos para o petróleo como matéria-prima para a indústria química[1].

As emissões de CO_2, principal gás associado ao efeito estufa produzido pelo homem, têm crescido a taxas elevadas. Em 2004 o setor de transportes contribuiu com 20% do total das emissões antropogênicas deste gás, sendo o setor modal rodoviário o principal responsável por estas emissões. O Brasil apresenta um alto potencial de crescimento da frota de automóveis por apresentar uma relação habitante/veículo elevada, quando comparada a outros países[3].

Esta relação vem caindo no país nos últimos anos, baixando de 9,0 em 1998 para 8,4 em 2003. Tal relação nos EUA, por exemplo, é de 1,2 e aproximadamente 2,0 em países europeus e no Japão. Em paises em desenvolvimemto como México e Argentina possuem uma relação de 5,5. Atualmente existem mais de 800 milhões de veículos motorizados registrados no mundo, que são responsáveis por 90% do transporte de passageiros e 75% do transporte de mercadorias[3].

Alguns problemas ambientais são causados pela ação direta ou indireta do homem, entre eles destaca-se o aquecimento global do planeta. Segundo alguns autores o aumento da temperatura do planeta até o ano de 2100 pode gerar conseqüências como o aumento do nível do mar em até 95 cm (modificando a geografia de toda a área costeira), aumento da freqüência e a intensidade de eventos climáticos como tempestades e furacões, modificação na composição das florestas, redução dos recursos hídricos para o consumo humano e extinção de espécies da fauna e flora. O aumento da concentração de gases que provocam o Efeito Estufa na atmosfera é o responsável pela elevação da temperatura global[4-6].

O efeito estufa é a forma que a terra tem para manter sua temperatura constante. Ele consiste basicamente na ação do dióxido de carbono e outros

gases sobre os raios infravermelhos refletidos pela superfície da terra, reenviando-os para ela, mantendo assim uma temperatura estável no planeta. Ao irradiarem a terra, parte dos raios luminosos oriundos do sol é absorvida e transformada em calor, enquanto outros são refletidos para o espaço. Mas só parte destes chegam a deixar a terra, em conseqüência da ação refletora que os gases de efeito estufa têm sobre tal radiação, reenviando-a para a superfície terrestre na forma de raios infravermelhos[7,8].

Existem evidências significativas de que estas emissões de gases poluentes causam prejuízos à saúde, os quais vão desde irritações nas vias respiratórias, até a indução de doenças graves como câncer. Outro efeito indesejado das emissões está relacionado à ocorrência de "chuva ácida", proveniente da dissolução dos óxidos de enxofre, presentes nas emissões dos motores, na água de chuva. Uma boa parte desta poluição é proveniente das emissões provocadas pela utilização de combustíveis de origem fóssil nos motores[4,9-12].

No Brasil, o diesel de origem fóssil apresenta um consumo anual de mais de 30 bilhões de litros. Paralelamente, através da queima destes combustíveis, são emitidas quantidades imensas de poluentes como dióxido e monóxido de carbono, óxidos de nitrogênio (NOx) e compostos sulfurados, os quais estão diretamente associados aos problemas ambientais já citados. Outros compostos encontrados no escapamento dos motores são os materiais particulados, junto com hidrocarbonetos aromáticos e diversos aldeídos[13].

Em 2004 foi lançado no Brasil o Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel, como uma opção nacional ao uso de combustíveis. A lei n° 11.097 de 13 de janeiro de 2005 dispôs sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira, alterando as leis nº 9.478 de 06 de agosto de 1997, 9.847 de 26 de outubro de 1999 e 10.636 de 30 de janeiro de 2002, que dispunham sobre as bases de combustíveis utilizados no país[14]. Esta lei determinou as adições mínimas obrigatórias de biodiesel ao óleo diesel comercializado no país[14].

No ano de 2007 o consumo nacional de óleo diesel ultrapassou 41 milhões de m^3. Desse total, 12% foram importados a um custo de aproximadamente US$ 3 bilhões. Com o uso de 2% de biodiesel no diesel o Brasil poderá substituir

mais de 98 mil m^3 por ano de diesel importado. Já a adição de 10% de biodiesel ao óleo diesel permitiria a substituição próxima à totalidade do diesel importado[15].

Dados do IBGE mostram que em 2005 o Brasil manteve sua posição de maior rebanho comercial de bovinos do mundo, com um efetivo de mais de 200 milhões de animais, sendo cerca de 12% para abate, onde cada animal produz cerca de 25 litros de sebo. Por outro lado, considerando-se que o Brasil é o terceiro maior produtor internacional de carne de frango, ficando atrás apenas dos Estados Unidos e China, contando com todos os frigoríficos espalhados pelo país, chega-se ao abate a quase 1,7 milhões de aves por dia, sendo possível obter em torno de 7% de gordura de cada ave. Desta forma, estas duas fontes de gordura animal consistem em uma possibilidade real e interessante para a produção de biodiesel no Brasil[16].

Com relação à soja, o país se destaca como o segundo maior produtor e exportador do mundo desta oleaginosa. A safra de soja no ano de 2006 foi da ordem de 29 milhões de toneladas e para o ano de 2007 a previsão é de mais de 30 milhões de toneladas[16].

Neste contexto as perspectivas de agro-negócios para o Rio Grande do Sul apontam para novos tempos com previsões positivas. O estado, com 10 milhões de habitantes, apresentou um PIB no ano de 2006 da ordem de R$ 156 milhões, segundo o IBGE, colocando-se em quarto lugar no ranking do país. Tendo o setor agropecuário participado em 11,5% na economia estadual no mesmo ano. O estado é também um dos maiores produtores de grãos do país, responsável por 14,4% da produção nacional de soja, gerando mais de R$ 2 bilhões[16].

Dados do ano de 2006 apontam o Rio Grande do Sul como o segundo estado do país com capacidade de processamento da indústria de óleos vegetais, com 23.600 toneladas/dia, responsável por 16,4% do processamento nacional. Com relação à capacidade de refino, o Rio Grande do Sul possui 9,7% da capacidade nacional, 1950 toneladas/dia. Além de abranger uma gama de frigoríficos e abatedouros em considerável expansão, a região sul já responde por 52% da produção nacional de carne de frango e por 75% de suas exportações, além de contar com 8,1% do rebanho bovino brasileiro, em torno de 2 milhões de cabeças[16].

2.2 O BIODIESEL

O biodiesel figura na atualidade como a fonte alternativa de energia em mais amplo desenvolvimento, tanto na substituição como em aditivo ao combustível fóssil diesel. Ele é uma mistura de ésteres metílicos de ácidos graxos, FAME (do inglês *fatty acid methyl esters*), oriundo de óleos e gorduras e é apropriado para ser usado em motores diesel sem modificações. Também pode ser considerado biodiesel a mistura de ésteres etílicos de ácidos graxos[17].

A Lei 11.097/2005 define biodiesel como sendo um biocombustível derivado de biomassa renovável, para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento, para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente os combustíveis de origem fóssil[14].

A mesma legislação, definiu a incorporação de 2 a 5% de deste combustível ao diesel, sendo 2% autorizativo entre os anos de 2005 a 2007, tendo um mercado potencial de 800 milhões L/ano; 2% obrigatório entre os anos 2008-2012 e mercado firme de um bilhão L/ano; e 5% obrigatório a partir de 2013 com mercado firme de 2,4 bilhões L/ano[18].

O biodiesel pode ser obtido através de óleos vegetais ou gorduras animais novas ou residuais, usando processos tecnológicos como transesterificação, para conversão desses óleos em combustíveis, formando assim ésteres monoalquílicos de ácidos graxos de cadeia longa[19].

2.3 MATÉRIA-PRIMA

As gorduras animais e óleos vegetais apresentam maiores porcentagens de oxigênio que o óleo diesel, o que gera a vantagem de uma combustão completa devido à presença do oxigênio no combustível[20,21].

Para atender aos diferentes aspectos econômicos, sociais e de produção, a matéria-prima escolhida como fonte para a produção de biodiesel deve estar de acordo com a disponibilidade de cada região ou país. No Brasil, a produção de

biodiesel se adapta às safras disponíveis em cada região. No norte do país as culturas de maior abundância para este fim são palma e soja; no nordeste, palma, babaçu, soja, mamona e algodão; no centro oeste, a soja, algodão, mamona e girassol; no sudeste, soja, mamona, algodão e girassol e no sul, soja, girassol, colza e algodão[22].

Diversos óleos ou gorduras podem ser usados como fonte para o preparo de biodiesel, mas o óleo de soja é o preferido em países como os Estados Unidos pela sua abundância. Porém como os preços dos óleos vegetais comestíveis, são maiores que o preço do diesel combustível, os óleos residuais animais e crus, comestíveis ou não, têm sido empregados como potencial matéria-prima de baixo custo para produção de biodiesel[23].

Os óleos e gorduras vegetais ou animais, são triglicerídeos (triacilgliceróis), produtos naturais da reação do propanotriol (glicerol) com ácidos graxos cujas cadeias têm números de carbonos que variam de 12 a 22 átomos de carbono. Os ésteres monoalquílicos, por sua vez, são provenientes da reação de transesterificação do glicerídeo com um álcool de cadeia curta[24]. O peso molecular dos triacilgliceróis é cerca de três vezes maior que o óleo diesel, já os ésteres monoalquílicos apresentam peso molecular e propriedades físico-químicas semelhantes ao óleo diesel[25].

As propriedades do biodiesel são fortemente influenciadas pelas propriedades individuais dos ésteres graxos[26]. Ésteres preparados com ácidos graxos saturados apresentam alto número de cetano, alto ponto de névoa e são mais passíveis de aumentar a probabilidade de entupimento dos bicos injetores do motor. Já ésteres preparados com ácidos graxos muito insaturados mostram baixo número de cetano e sofrem facilmente oxidação. Geralmente o número de cetano, ponto de fusão e viscosidade de compostos graxos puros aumentam com o aumento do comprimento da cadeia e diminuem com o aumento das insaturações[27].

Quanto ao álcool utilizado, os mais adequados são os de cadeia curta, como o metanol, etanol, propanol e butanol. Sendo o metanol e o etanol os mais comumente empregados[28]. O etanol pode ser gerado a partir de biomassa, sendo uma energia 100% renovável. Porém, devido a possuir um peso molecular maior

que o metanol, sua relação de massa com os trigliacilgliceróis é maior. Assim há necessidade de adição de maior quantidade de etanol, cerca de 45% a mais, na reação quando comparado com o metanol, além do inconveniente deste ser menos reativo[28] pois forma emulsões estáveis com os mono e diacilgliceróis apolares, devido a possuir maior cadeia carbônica apolar em sua molécula. Logo a interação com estes intermediários da reação de transesterificação é maior, aumentando o consumo do álcool na reação para promover a separação das fases, além de necessitar de maior aquecimento e agitação para aumentar a transferência de massa.

Com o metanol se observa a formação de emulsões instáveis, que se separam com maior facilidade durante a reação, devido ao menor tamanho de sua cadeia carbônica apolar[29].

A transesterificação com o metanol apresenta melhores resultados em rendimento e custos que o etanol, pois o metanol é mais barato e sua reação não necessita de altas temperaturas e longos espaços de tempo[30]. Porém a toxicidade do metanol puro é maior do que a do etanol, o que não influencia o produto final, mas exige maiores cuidados durante o processamento. A outra desvantagem do metanol, em comparação com o etanol, é que sua produção na atualidade em grande parte provém de combustíveis fósseis[28].

2.3.1 ÓLEOS VEGETAIS

Os óleos vegetais são produtos naturais da condensação da glicerina com ácidos graxos, os triacilgliceróis, cujas cadeias laterais de ácidos graxos têm número de carbonos variando entre dezesseis e vinte, com valor médio de dezoito para os óleos mais abundantes. Além da presença do grupamento funcional do tipo éster, os triacilgliceróis possuem peso molecular cerca de três vezes maior que o diesel[31].

Vários aspectos motivam o estudo dos óleos de sementes como potencial combustível, destacando-se o seu estado físico (líquido) e o seu alto conteúdo energético específico, quando comparados com outros combustíveis de biomassa

e, a possibilidade da utilização de seus óleos derivados em motores a diesel sem modificações[32].

A utilização de óleos vegetais, como o de soja, para geração de biocombustível através da transesterificação tem se apresentado como uma excelente opção, fornecendo um biodiesel com propriedades similares às do óleo diesel[33].

Muitos ácidos graxos podem ser usados para o preparo do biodiesel, mas a maioria dos artigos científicos traz a soja como a fonte mais utilizada. Mas outras fontes como babaçú, andiroba e microalgas podem ser empregadas como matérias-primas para a produção de biodiesel[22]. A maior parte do biodiesel produzido no mundo atualmente deriva do óleo de soja com metanol e catalisador alcalino[34].

2.3.2 GORDURAS ANIMAIS

As gorduras animais também podem ser utilizadas para a produção de biodiesel e as propriedades apresentadas pelo combustível proveniente dessas gorduras animais são semelhantes as do diesel, exceto pela sua alta viscosidade, que pode causar problemas no sistema de injeção de motores de ignição por compressão[20,35,36].

Dentre as gorduras animais que estão sendo utilizadas para obtenção de ésteres alquílicos, o sebo bovino é bastante utilizado, sendo definido como produto obtido a partir de resíduos de tecidos de bovinos, processados em digestores de batelada ou contínuos, extração da gordura por prensas, centrífuga ou pelo método de extração de solventes orgânicos. É uma gordura de fácil obtenção e apresenta um custo relativamente baixo como subproduto em indústrias alimentícias[23,37-39].

Também é possível obter o biodiesel a partir da transesterificação de gordura de frango, banha e óleo de peixe entre outros, na presença de catalisadores. Os óleos ou gorduras de frango resultam do processamento com aquecimento controlado das partes não comestíveis de aves abatidas, seguido de

prensagem, decantação ou filtragem do óleo. Estas gorduras animais apresentam um custo relativamente baixo como subprodutos em indústrias alimentícias[38].

A gordura animal difere de alguns óleos vegetais como o de soja e o de colza (canola), com relação as suas propriedades químicas. Estes óleos vegetais apresentam em sua composição uma grande quantidade de ácidos graxos insaturados, já nas gorduras animais, como sebo ou banha, ocorre o contrário, eles apresentam na sua composição uma quantidade maior de ácidos graxos saturados[13].

As matérias-primas de origem animal são geralmente classificadas como sebos e gorduras por apresentarem-se no estado sólido em temperatura ambiente, devido a sua composição percentual de ácidos graxos saturados, principalmente o esteárico. Uma exceção é a gordura de frango, classificada como óleo por apresentar em sua composição percentual, baixos valores de ácidos graxos saturados, aproximando-se de óleos, como o de soja, e apresentando-se no estado líquido à temperatura ambiente.

A **Tabela I** apresenta a composição média em ácidos graxos de óleo de soja, óleo de frango e sebo bovino[40].

Tabela I: Composição de ácidos graxos de gorduras animais em % m/m[40]

Ácido Graxo	Óleo de soja	Óleo de frango	Sebo bovino
mirístico (C14:0)	0,4	0,5	3,10
palmítico (C16:0	9	26,50	29,10
esteárico (C18:0)	3 - 5	5,50	18,90
ácido oleico (18:1)	18 - 25	43,50	44,0
ácido linoleico (18:2)	49 - 57	14,50	0,90
ácido linolênico (18:3)	6 - 11	0,80	- - -
araquídico (C20:0)	< 0,5	- - -	- - -

2.4 METODOLOGIA PARA PRODUÇÃO DO BIODIESEL

2.4.1 TRANSESTERIFICAÇÃO

A transesterificação ou alcoólise é um processo de substituição da carboxila de uma molécula de triacilglicerol por uma hidroxila de um álcool sendo uma reação similar à hidrólise, porém o álcool é usado ao invés da água[34]. A transesterificação reduz significantemente a viscosidade da matéria-prima original sem afetar suas características de aquecimento. O produto final, transesterificado, apresenta melhores características combustíveis que o óleo vegetal ou a gordura animal puros. Álcoois como metanol, etanol e butanol podem ser usados na reação e os monoésteres são chamados de ésteres metilicos, etilícos ou butilícos, respectivamente.

Os catalisadores utilizados na reação são geralmente classificados em duas categorias - ácidos e alcalinos - e o processo a ser utilizado para obtenção do biodiesel depende da característica de acidez da matéria-prima. Os catalisadores ácidos mais utilizados são os ácidos sulfúrico, sulfônico e clorídrico, sendo empregados quando a matéria-prima a ser utilizada apresenta alto teor de ácidos graxos livres, como é o caso do óleo de fritura[41]. Neste caso a reação é chamada de esterificação dos ácidos graxos livres da matéria prima. Esta catálise embora apresente um rendimento bastante elevado, em torno de 99%, não é a mais utilizada por necessitar de temperaturas bastante elevadas, mais de 100°C e longo tempo de reação, mais de 3 horas. Outro fator que também desabona a catálise acida é a necessidade de utilização de grande quantidade de álcool na reação, para que haja um rendimento satisfatório[42].

A reação alcalina para a obtenção de biodiesel utiliza a transesterificação de triacilgliceróis na presença de bases fortes como catalisadores, sendo os mais utilizados os hidróxidos de potássio e sódio, que formarão na presença de álcool os alcóxidos[43]. O processo global desta reação é composto por três passos consecutivos, os quais são reações reversíveis, mostradas abaixo[44].

1ª etapa: triacilglicerol + ROH ⇔ diacilglicerol + $RCOOR^1$

2ª etapa: diacilglicerol + ROH ⇔ monoacilglicerol + $RCOOR^2$

3ª etapa: monoacilglicerol + ROH ⇔ glicerina + $RCOOR^3$

Reação global: triacilglicerol + 3 ROH ⇔ glicerina + 3 $RCOOR^n$ (n = 1,2,3)

A transesterificação alcalina é bastante rápida e mais utilizada comercialmente, porém seus reagentes devem ser anidros e a matéria-prima escolhida deve apresentar baixa acidez, pois a presença destas características leva à reação de saponificação, produzindo sabão e diminuindo o rendimento na produção de biodiesel[45]. Quando o catalisador utilizado é o NaOH, a formação de sabão é inevitável, o que além de diminuir o rendimento da reação, dificulta a separação das fases dos produtos por ser um emulsificante forte.

Um subproduto da transesterificação é a glicerina, em torno de 25% da mistura total final, que pode ser purificada e utilizada na indústria química[22,46,47]. A glicerina é atualmente um dos ingredientes mais utilizados na indústria farmacêutica na composição de cápsulas, supositórios, anestésicos, xaropes e emolientes para cremes e pomadas, antibióticos e anti-sépticos. Por ser não tóxico, não irritante, sem cheiro e sabor, a glicerina tem sido aplicada também como emoliente e umectante em pastas de dente, cremes de pele, loções pós-barba, desodorantes, batons e maquiagens. Porém possui outros empregos mais variados, como no processamento de tabaco a fim de tornar as fibras do fumo mais resistentes, evitando quebras e como veículo de aromas na indústria têxtil para amaciar e aumentar a flexibilidade das fibras e, também na síntese de moléculas de alto valor agregado como o propanodiol, a partir da fermentação do glicerol, para uso em plásticos[48-50].

2.5 A PURIFICAÇÃO DO BIODIESEL

Após a reação de transesterificação, os produtos se separam em duas fases não miscíveis: a superior contém em sua maioria a mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos (FAME) com traços de glicerol, álcool, catalisador e uma baixa concentração de tri, di e monoacilgliceróis (contaminantes). Já a fase

inferior composta em sua maior parte por glicerol, tem uma maior concentração os contaminantes do FAME[29].

A purificação do FAME por substâncias que não afetem suas características físico-químicas é bastante relevante. Assim é importante atentar para a remoção das impurezas da fase éster, pois estes contaminantes permanecendo com o FAME causam problemas durante o armazenamento do combustível e na sua atuação no motor[33]. Espera-se que os contaminantes se encontrem em maior concentração na fase glicerina, porém é bastante comum encontrar alguns resíduos destes na fase de ésteres. A presença destes resíduos interfere nas características finais do biodiesel e no seu desempenho como combustível[51].

Esta purificação pode ser feita por lavagem ácida, onde a água ácida remove as impurezas e diminui a alcalinidade do produto por formação de sais e dissolução, porém é demorada e gera efluentes contaminados que representam um problema na hora do descarte. Uma alternativa para esta purificação são os adsorventes comerciais como Magnesol, um composto de silicato de magnésio sintético e amorfo aplicado para remover contaminantes do biodiesel como água, sabão, glicerina livre que é a quantidade de glicerina não ligada aos ácidos graxos, isto é, na forma de triálcool, e ligada que é a quantidade de glicerina ligada nos mono, di e triglicerídeos. A glicerina total é a soma da glicerina livre e ligada[46,52,53].

A purificação do FAME com o adsorventes além de reduzir consideravelmente o tempo total da produção dos ésteres, devido à exclusão do processo de lavagem com água, reduzindo assim o teor de umidade no produto final, aproxima o produto aos parâmetros necessários em apenas duas etapas de processo de limpeza (adsorção e dessorção). Em geral, a quantidade de sólido adsorvente a ser aplicada varia entre 1 e 2% da quantidade de FAME produzido, eliminando a necessidade de lavagem com água e ajudando na obtenção de um produto final com menor quantidade de triacilgliceróis que não reagiram[54,55].

Resultados positivos são comprovados com a utilização do Magnesol na diminuição de monoacilglicerol (MAG) e de glicerol ligado, quando a alcoólise é catalisada por KOH e NaOH, deixando as amostras dentro das especificações

padrão para biodiesel no Brasil (0,38% em peso para glicerol ligado)[46]. Desta forma, o uso do Magnesol tem se tornado um alternativa importante na purificação do biodiesel em substituição à lavagem com água[46,52].

A **Tabela II** apresenta a comparação entre os teores de glicerol ligado e de ácidos graxos livres, estes presentes como impurezas no biodiesel produzido por processos diferentes e usando métodos de purificação diferentes[46].

Tabela II: Comparação de teores de ácidos graxos livres e glicerol ligado em amostras de biodiesel com diferentes processos de purificação[46].

Condição do experimento	% AG (% peso)(*)	% Glicerol ligado (% peso)
NaOH/lavagem ácida	1,65	0,42
KOH/lavagem ácida	1,89	0,48
NaOH - Magnesol	0,97	0,25
KOH – Magnesol	1,19	0,30

(*) percentagem de ácidos graxos livres

2.6 ANÁLISE DO BIODIESEL

A natureza e a composição dos triacilgliceróis sofrem a influência direta da fonte da qual são originados. O tipo e concentração do ácido graxo apresentam efeitos importantes na sua conservação e também na oxidação do biodiesel. Assim é importante que as características das matérias-primas que serão utilizadas na produção sejam conhecidas. Muitos métodos são importantes para identificar e quantificar a composição dos ácidos graxos que darão origem ao biodiesel.

A legislação vigente no Brasil para o biodiesel é a Resolução ANP n° 42 de 24.11.2004, a qual regulamenta as características do biodiesel comercializado no país[14]. Esta objetiva adequar normas internacionais ou desenvolver novas, de forma a atender adequadamente toda a avaliação de conformidade do biodiesel no Brasil, apoiando o monitoramento da qualidade do biodiesel nacional. Ponto este bastante relevante para futuras exportações, assim como para a participação

e negociação na normalização do biodiesel em âmbito internacional. A resolução da ANP n° 42 focaliza as características físico-químicas do produto e não da matéria-prima ou do processo utilizado, considerando as propriedades necessárias para atender aos requisitos de desempenho exigidos para a aplicação a que se destina o combustível[14]. Os principais parâmetros desta resolução se encontram resumidos no **Anexo I**.

As principais propriedades combustíveis e químicas analisadas no biodiesel encontram-se a seguir.

2.6.1 ÍNDICE DE ACIDEZ

É uma análise simples empregada no monitoramento da qualidade dos combustíveis[43] sendo indicada como a primeira análise a ser realizada por informar sobre a característica do produto da reação de transesterificação[56-58]. O índice de acidez é a medida da quantidade de substâncias ácidas no combustível sob condições especificadas por seu padrão[59]. Este ponto informa o quanto há de ácidos graxos livres, provenientes dos triacilgliceróis hidrolisados na amostra original.

Esta é uma análise que orienta na escolha de matérias-primas adequadas para serem empregadas na produção de biodiesel, pois se o índice de acidez for elevado, indicando acentuada presença de ácidos graxos livres, tal matéria-prima não pode ser utilizada em uma transesterificação básica, pois esta característica favorece a formação de sabões na reação[42,60].

Com relação ao biodiesel, valores elevados de índice de acidez, superiores a 2 mg KOH/g de amostra, além de indicarem a insuficiência no processo de reação, mostram a presença de ácidos graxos livres no biodiesel, que podem afetar o rendimento do combustível e provocar danos ao motor[39,56,58].

Fernando e colaboradores[59] verificaram que o índice de acidez no biodiesel de soja apresenta um aumento quando se adiciona óleo de soja puro. Este aumento, ainda que leve, ocorre principalmente devido à presença de certa quantidade de ácidos graxos livres no óleo não transesterificado.

Já Vilas Ghadge e colaboradores[61], compararam os índices de acidez do óleo puro extraído da semente de uma árvore de origem indiana, mahua (*Madhuca indica*) e do biodiesel obtido a partir deste óleo. O óleo de mahua apresentou índice de acidez 38,0 mg KOH/g, não podendo ser diretamente transesterificado. Após passar pelo processo de esterificação ácida, o biodiesel de mahua apresentou resultado de 0,41 mg KOH/g.

2.6.2 MASSA ESPECIFICA

A massa específica, determinada pela medida da razão entre a massa e o volume de uma substância à temperatura e pressão especificadas, também chamada de densidade, e é outra importante propriedade a ser estudada para o biodiesel[28,43]. O objetivo deste parâmetro é restringir a utilização de algumas matérias-primas para a produção de biodiesel[43], devido a esta característica exercer grande influência em processos como a injeção de combustível e a preparação deste para a ignição automática[28,62]. O equipamento de injeção de combustível opera dentro de um sistema de medição de volume, onde uma elevada massa específica para o biodiesel resulta em uma entrega maior da massa de combustível[28].

A justificativa para que se obtenha um valor mínimo para a massa específica está na obtenção de uma potência máxima para o motor, que usa o combustível com controle de vazão na bomba de injeção. Há também a necessidade de prevenção da formação de fumaça quando este motor operar com potência máxima, o qual pode resultar em um aumento na razão de equivalência na câmara de combustão[62].

Demirbas[28] comparou em um estudo as massas específicas de óleos vegetais como os de algodão, soja e girassol com as massas específicas dos ésteres metílicos destes mesmos óleos. Os resultados mostraram valores mais elevados para os óleos puros, como mostra a **Tabela III**, o que demonstra que a utilização de ésteres metílicos como combustíveis é mais adequada do que a utilização do óleo bruto.

Tabela III: Comparação entre a massa específica de óleos puros e seus ésteres metílicos[28]

Massa específica (kg/m^3)					
Óleos			**Ésteres Metílicos**		
Algodão	Soja	Girassol	Algodão	Soja	Girassol
914,8	913,8	916,1	880,0	885,0	880,0

Kaul e colaboradores[63] desenvolveram uma pesquisa para avaliar a massa específica de ésteres metílicos obtidos a partir da transesterificação de óleos de plantas de origem indiana com metanol. As massas específicas das amostras de biodiesel de cada uma dessas plantas ficou entre 875,5 e 893,1 kg/m^3 e foram comparadas com a massa específica do petrodiesel, que ficou em 878,8 kg/m^3.

2.6.3 VISCOSIDADE CINEMÁTICA

Esta é uma propriedade considerada das mais importantes, por influenciar na operação de injeção do combustível no motor, principalmente em baixas temperaturas, que ocasionam o aumento da viscosidade que afeta a fluidez do combustível. É a medida da resistência ao escoamento dos combustíveis[28,29,62-64,].

Os óleos puros apresentam uma viscosidade maior que os seus ésteres alquílicos, assim os óleos puros não são indicados na aplicação como combustíveis[28,43].

A viscosidade cinemática (medida a 40ºC) é um parâmetro necessário para os padrões de biodiesel e petrodiesel. Para os óleos vegetais e animais puros a viscosidade é 10 a 15 vezes maior que a viscosidade do óleo diesel (em torno de 3,0 mm^2/s) e mesmo quando transesterificados este valor embora diminua bastante ainda é aproximadamente o dobro do óleo diesel. Isso se deve a seus altos pesos moleculares. Esta propriedade física, também pode ser utilizada para selecionar o perfil de ácidos graxos presentes na matéria-prima utilizada para a produção do biocombustível. Um aumento no tamanho da cadeia e/ou no grau de saturação aumenta proporcionalmente a viscosidade[26,65].

Fatores como a posição e a configuração das duplas ligações (a ligação dupla *cis* apresenta uma viscosidade menor que a *trans*) também podem influenciar na viscosidade[26,66]. A presença de compostos como os ácidos graxos livres e grupos hidroxilas, como impurezas no biodiesel produzido, pode contribuir para o aumento da sua viscosidade[60]. Ela é usada no monitoramento da qualidade do biodiesel durante armazenagem, devido a esta aumentar continuamente com o decréscimo da qualidade do combustível[28,43,67].

Em experimento realizado por Ramadhas e colaboradores[27], uma comparação entre a viscosidade dos óleos puros e a viscosidade dos mesmos óleos após esterificação mostrou a diferença existente entre estes. Os valores das viscosidades são mostrados na **Tabela IV**.

Tabela IV – Comparação dos dados de viscosidade dos óleos puros e seus ésteres metílicos[27].

Viscosidade cinemática a 40°C (mm^2/s)							
Óleo				**Biodiesel**			
Algodão	Soja	Colza	Seringueira	Algodão	Soja	Colza	Seringueira
50,0	65,0	39,5	66,2	4,0	4,08	4,5	5,81

Soriano e colaboradores[68] analisaram a viscosidade cinemática do biodiesel obtido a partir de diferentes óleos vegetais (girassol, soja, palma e colza), onde o óleo de palma apresentou o resultado mais elevado (5,15 mm^2/s) e o óleo de soja o menor resultado (4,12 mm^2/s). Os demais óleos (colza – 4,43 mm^2/s e girassol – 4,30 mm^2/s) apresentaram resultados intermediários.

2.6.4 PONTO DE ENTUPIMENTO DE FILTRO A FRIO (PEFF)

Essa característica informa sobre o desempenho do combustível em temperaturas baixas, onde este pode se tornar espesso, sofrendo interferência no seu fluxo normal, no seu desenvolvimento nas linhas do motor, como bombas e injetores. O PEFF define o limite de filtrabilidade do combustível[19].

Este é considerado o parâmetro mais importante de um combustível quando o mesmo funciona em temperaturas baixas, por influenciar diretamente a operação do combustível no motor em temperaturas menores[43].

As baixas temperaturas exercem um forte efeito nas características e comportamento de alguns combustíveis, como o diesel, durante o processo de combustão, porém estes combustíveis devem apresentar o mesmo comportamento a baixas temperaturas, com fluxo perfeito, sem obstrução do tanque no ponto onde o combustível é injetado para a câmara de combustão. Assim as propriedades de fluxo devem ser controladas. Quando o combustível flui direto no sistema de alimentação do motor, ele passa por um fino filtro antes de entrar na bomba de injeção. Esta bomba tem um esquema mecânico bastante exato, onde seu desempenho é prejudicado pela presença de impurezas e partículas suspensas, como a formação de cristais devido às baixas temperaturas[62].

A utilização de óleos vegetais ou animais diretamente nos motores também é considerada insatisfatória e impraticável, pois como estes óleos apresentam viscosidade maior que seus ésteres alquílicos, favorecem ainda mais o entupimento de filtros a baixas temperaturas[69].

De acordo com a literatura[39,62] o ponto de entupimento de biodiesel originado de gordura animal é maior que o do biodiesel de origem vegetal como a soja, visto que as gorduras animais apresentam uma quantidade maior de ácidos graxos saturados, os quais demonstram uma tendência maior à solidificação em baixas temperaturas do que os ácidos graxos insaturados.

Canoira e colaboradores[70] analisaram o PEFF para o óleo de jojoba (PEFF = +14°C) e para seu éster metílico (PEFF = -14°C) e observaram que, quando os compostos voláteis eram eliminados antes da análise, o PEFF passava para -10°C.

Wyatt e colaboradores[39] também realizaram testes para avaliar o ponto de entupimento de filtro a frio de ésteres metílicos, porém originados do óleo de soja e de gorduras animas, sendo comparados também com o petrodiesel. Os valores de ponto de entupimento do diesel e dos ésteres metílicos são apresentados na **Tabela V**.

Tabela V – Comparação dos pontos de entupimento de filtro a frio do petrodiesel, biodiesel de soja, frango, sebo e banha[39].

Combustível	Ponto de entupimento (°C)
Diesel	-2,7
Biodiesel de soja	-3,3
Biodiesel de frango	1,3
Biodiesel de sebo	8,0
Biodiesel de banha	8,3

2.6.5 PONTO DE FULGOR

A volatilidade dos combustíveis é expressa através de curvas de destilação, ponto de fulgor e pressão de vapor[62]. O ponto de fulgor é a menor temperatura, na qual o combustível ao ser aquecido, sob condições controladas, gera uma quantidade de vapor suficiente para formar com o ar uma mistura capaz de inflamar[53].

Logo, quanto maior o ponto de fulgor do combustível menos este apresenta perigo de explosão. Esta propriedade não exerce influência direta no funcionamento dos motores, no entanto está relacionada à inflamabilidade e serve como indicativo das precauções que devem ser tomadas durante o manuseio, transporte e armazenamento do combustível[62]. Com respeito ao biodiesel, a especificação do ponto de fulgor tem como objetivo limitar a quantidade de álcool residual presente neste biocombustível[43].

Geralmente o biodiesel apresenta ponto de fulgor em torno de 130ºC, maior que o do diesel que fica em torno de 52ºC. Isso também é devido ao alto peso molecular do biodiesel, o que diminui sua volatilidade. Sendo assim, o biodiesel é um combustível mais seguro que o diesel, levando-se em consideração o ponto de fulgor[59].

Soriano e colaboradores[68] investigaram a propriedade de ponto de fulgor para amostras de biodiesel obtidas de diferentes óleos, como mostra a **Tabela VI**, onde os valores encontrados ficaram na faixa de 178 e 186°C.

Tabela VI: Comparação de valores de ponto de fulgor para biodiesel de diferentes óleos vegetais[68].

Biodiesel	Ponto de fulgor (°C)
Girassol	181
Soja	186
Palma	179
Colza	178

Puhan e colaboradores[71] determinaram em seus estudos o ponto de fulgor, para o biodiesel metílico obtido a partir do óleo de mahua (*Madhuca indica*). Foram apresentados resultados para ponto de fulgor de 127ºC para o biodiesel em questão, bem maior que o do diesel, em torno de 70ºC, utilizado na análise.

2.7 SEQÜESTRO DE CARBONO E EMISSÕES

O aumento da concentração de gases que provocam o Efeito Estufa na atmosfera é o responsável pela elevação da temperatura global[4-6].

Segundo diversos autores[4-6], o aumento da temperatura do planeta pode aumentar a freqüência e a intensidade de eventos climáticos como tempestades e furacões, modificar a composição das florestas, reduzir os recursos hídricos para o consumo humano e ocasionar a extinção de espécies da fauna. Isto devido ao aumento da concentração de gases de efeito estufa na atmosfera.

Existem evidências significativas de que as emissões de gases poluentes causam prejuízos à saúde, os quais vão desde irritações nas vias respiratórias, até a indução de doenças graves como câncer. Outro efeito indesejado das emissões está relacionado à ocorrência de “chuva ácida”, proveniente da dissolução dos óxidos de enxofre, presentes nas emissões dos motores, na água de chuva. Uma boa parte desta poluição é proveniente das emissões provocadas pela utilização de combustíveis de origem fóssil nos motores[4,9,10,12].

No Brasil, o diesel de origem fóssil bastante utilizado emite através de sua queima quantidades imensas de poluentes como dióxido e monóxido de carbono,

óxidos de nitrogênio (NOx) e compostos sulfurados, os quais estão diretamente associados a problemas de efeito estufa e chuva ácida. Outros compostos encontrados no escapamento dos motores são os materiais particulados, junto com hidrocarbonetos aromáticos e diversos aldeídos[72].

Os veículos movidos a óleo diesel são particularmente grandes emissores de material particulado e a presença de partículas muito finas de carvão também são prejudiciais à saúde. Estas partículas, se inaladas, estimulam o desenvolvimento de tumores, principalmente devido à presença de hidrocarbonetos aromáticos. Aproximadamente 80% deste material particulado é composto por fuligem (fumaça negra) e esta é composta principalmente de carvão, o qual adsorve substâncias tóxicas, irritantes e cancerígenas[12,73,74].

A fumaça negra é o carbono emitido na forma livre, denominado “coque”. Esta forma de carbono compreende o primeiro dos três componentes das emissões de particulados de escapamento dos combustíveis. O segundo é o material hidrocarbônico, o qual é adsorvido nos agregados de carbono (chamados de fração solúvel) e também resulta da combustão incompleta do combustível. O terceiro componente é representado pelos sulfatos, que dependem do teor sulfídrico do combustível e da água retida[73,74].

O biodiesel proveniente de óleos vegetais apresenta vantagens ambientais frente ao diesel de petróleo, por permitir que se estabeleça um ciclo fechado de carbono, com limitação de emissão dos gases de efeito estufa, especialmente SO_x[75]. A planta que será utilizada como matéria-prima, enquanto em fase de crescimento absorve CO_2, sendo este liberado novamente quando o biodiesel é queimado na combustão do motor. A sua principal vantagem está diretamente relacionada com a uma melhora significativa na qualidade do ar, que pode ser proporcionada pelo uso deste biocombustível em motores a diesel[76].

A combustão do biodiesel puro reduz em 90% a emissão de hidrocarbonetos, 75 – 90% de hidrocarbonetos poliaromáticos, 42,7% de CO, 100% de SO_2, 55,3% de material particulado e 63,2% de compostos orgânicos voláteis quando comparada com a combustão do diesel convencional comercializado, porém se percebe um aumento na emissão de NO_x, em torno de 13,2%. O biodiesel promove reduções mais significativas de partículas e

monóxido de carbono que o petrodiesel e promove também um ligeiro aumento ou diminuição nos óxidos de nitrogênio, dependendo do tipo de motor testado e métodos de análise. Entretanto, a ausência de enxofre na composição dos ésteres alquílicos permite a utilização de tecnologias como o uso de catalisadores para o controle de NOx[75,77,78].

Em estudo Demirbas e colaboradores[77] observaram que o biodiesel além de não tóxico é degradado quatro vezes mais rápido que o petrodiesel, devido a seu conteúdo de oxigênio que promove o processo de biodegradação. Os produtos da biodegradação do biodiesel podem ser liberados no meio ambiente, pois todos são prontamente biodegradados, principalmente no meio aquático. As enzimas responsáveis pelas reações de dehidrogenação/oxidação que ocorrem neste processo de degradação reconhecem os átomos de oxigênio e o atacam imediatamente. Também foi observado, no mesmo estudo, que após 28 dias todas as amostras de biodiesel foram de 77-90% biodegradados, enquanto o petrodiesel apenas 18% e a gasolina degradada em 28%. Também observaram que óleos vegetais são 10% menos degradados que seus ésteres metílicos.

2.8 OBJETIVOS DESTE TRABALHO

Considerando os benefícios ambientais, sociais e econômicos gerados a partir da produção e utilização do biodiesel puro ou em mistura com o óleo diesel, e a possível aplicação de uma matéria-prima ainda não utilizada com a finalidade de produção de combustível, o sebo bovino, os objetivos para o presente trabalho foram assim estabelecidos.

2.8.1 OBJETIVO GERAL

- Utilizar sebo bovino como matéria-prima na produção de biodiesel por catálise alcalina.

- Promover misturas binárias de sebo bovino com os óleos de soja e frango, em proporções diferentes, transesterificando-as com catálise alcalina, para obter biodiesel com melhores características que o biodiesel de sebo bovino

puro, principalmente em relação à viscosidade e ponto de entupimento, para que estejam de acordo com as normas da ANP.

2.8.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

■ Determinar o índice de acidez e o índice de iodo e perfil cromatográfico das matérias-primas de sebo bovino, óleo de frango e óleo de soja de acordo com normas oficiais específicas.

■ Promover misturas binárias das diferentes matérias-primas em proporções exatamente conhecidas, para serem transesterificadas.

■ Obter biodiesel a partir das matérias-primas puras e de suas misturas binárias, utilizando reação de transesterificação metílica com catálise alcalina.

■ Avaliar o índice de acidez e também o percentual de conversão de ésteres metílicos do biodiesel obtido, utilizando o GC-FID.

■ Determinar qualitativamente e quantitativamente a composição de ésteres metílicos de ácidos graxos presentes no biodiesel de sebo bovino, óleo de frango e óleo de soja e do biodiesel obtido a partir de suas misturas binárias, utilizando o GC-MS.

■ Determinar algumas propriedades combustíveis (viscosidade cinemática, ponto de entupimento de filtro a frio, ponto de fulgor e massa específica) de amostras de biodiesel obtidas a partir das matérias-primas puras e das misturas binárias.

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 MATÉRIA-PRIMA

As amostras de óleo de soja foram adquiridas no mercado local, o sebo bovino foi adquirido do frigorífico Extremo Sul - Pelotas/RS e o óleo de frango foi cedido pela Cooperativa Sul-Riograndense de Laticínios Ltda – Pelotas/RS.

3.2 SOLVENTES E REAGENTES

Os reagentes utilizados para análise da matéria-prima, síntese de biodiesel e análises do mesmo, foram todos de grau p.a. (etanol, metanol, hidróxido de sódio, hidróxido de potássio, fenolftaleína, éter etílico, cicloexano, ácido acético glacial, cloreto de iodo, tiossulfato de sódio, amido, BF_3 em metanol, heptano, sulfato de sódio anidro, cloreto de sódio) das marcas Merck e Dinâmica. O biftalato de potássio p.p. (padrão primário) usado foi da marca Reagen e os padrões cromatográficos de ésteres metílicos dos ácidos graxos da marca SUPELCO. Os gases utilizados H_2, N_2, He, Ar sintético com pureza superior a 99 %, foram adquiridos da WHITE MARTINS. O Magnesol foi adquirido com The Dallas Group pf America (EUA).

3.3 CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA

As análises feitas nas três matérias-primas foram determinação do índice de acidez, índice de iodo e perfil cromatográfico (qualitativo e quantitativo).

3.3.1 ÍNDICE DE ACIDEZ PARA ÓLEO VEGETAL E GORDURAS ANIMAL

O índice de acidez é definido pela quantidade de alcali, expressa em miligramas de KOH por g de amostra que é necessário atingir o ponto de viragem da titulação de amostra. Este ponto informa o quanto há de ácidos graxos livres, provenientes dos triacilgliceróis hidrolisados na amostra original.

O índice de acidez para óleos e gorduras foi determinado pelos Métodos Analíticos para Controle de Alimentos para Uso Animal do Ministério da

Agricultura e Reforma Agrária, Portaria nº. 108, de 04 de setembro de 1991, método nº. 22 (Índice de acidez II)[79].

Procedimento para a determinação do índice de acidez:

Pesou-se 2,5 ± 0,01 g da amostra (amostras sólidas devem ser aquecidas em banho-maria até total liquefação) em erlenmeyer de 25 mL e adicionou-se 50 mL de uma mistura de éter etílico e álcool etílico 2:1 (previamente neutralizada com NaOH 0,1 mol L^{-1} em presença de indicador fenolftaleína) agitando até completa dissolução. Adicionou-se 2 gotas de fenolftaleína em solução 1% em etanol, titulou-se com solução de hidróxido de sódio a 0,1 mol L^{-1} padronizada com biftalato de potássio. Esta análise foi realizada em triplicata. O resultado foi medido em mg de KOH por g de óleo analisado[79].

3.3.2 ÍNDICE DE IODO

O índice de iodo é relativo ao número de duplas ligações do ácido graxo, sendo somente dependente da origem do óleo ou gordura[68]. Matérias-primas que possuem ácidos graxos com alto conteúdo de insaturações produzem biodiesel com baixa temperatura de operabilidade[32]. O índice de Iodo expressa os gramas de iodo gastos na reação com cada 100 g de ácidos graxos, sendo a massa de halogênios expressa em quantidade de iodo necessária para reagir com as ligações duplas existentes na amostra, que indica assim, a quantidade de insaturações presentes nas moléculas da amostra. Esta determinação é realizada segundo a norma EN 14111:2003[80].

Procedimento para a determinação do índice de Iodo:

Pesou-se aproximadamente 0,13 g a 0,15 g de amostra para o teste, com precisão de 0,001 g. Colocou-se esta porção de amostra em um frasco de 500 mL e dissolveu-se, utilizando 20 mL de uma mistura de solventes preparada com volumes iguais de ciclohexano e ácido acético glacial. Após, adicionou-se exatamente 25 mL de reagente de Wijs, preparado com cloreto de iodo em ácido acético. Colocou-se o frasco no escuro por 1 hora, com tampa apropriada, após se adicionou-se exatamente 20 mL de solução de iodeto de potássio 100 g L^{-1} e

150 mL de água. Titulou-se com solução padrão de tiossulfato de sódio 0,1 mol L^{-1} até desaparecimento total da cor amarela do iodo. Adicionou-se gotas de solução de amido 5 g L^{-1} e continuou-se a titulação até desaparecimento total da cor azul depois de forte agitação. Um teste em branco foi realizado com a solução sem a amostra. O índice de iodo foi expresso em g de iodo/100 g de ácidos graxos da amostra.

3.3.3 DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DOS ÁCIDOS GRAXOS DAS MATÉRIAS-PRIMAS

As amostras de óleo de soja, gordura bovina e gordura de frango foram analisadas por cromatografia gasosa para determinação de sua composição de ácidos graxos. Porém devido a seu alto peso molecular e ponto de ebulição elevado, houve a necessidade de derivatizá-las às suas formas de ésteres metílicos, utilizando o derivatizante BF_3 metanólico[81].

Procedimento para a derivatização da matéria-prima:

Pesou-se 10 mg da amostra em erlenmeyer de 25 mL. Adicionou-se 5 mL de solução metanólica de NaOH (2 g de NaOH em 100 mL de metanol) acoplando o erlenmeyer a um condensador com agitação e aquecimento em refluxo por 5 minutos. Após adicionou-se 2 mL de BF_3 metanólico, através do condensador, continuando a ebulição por 2 minutos. Em seguida adicionou-se 5 mL de hexano, seguindo a ebulição por mais 1 minuto. Após resfriada à temperatura ambiente, adicionou-se solução saturada de NaCl, até turvar a mistura, promovendo a separação das fases. A fase superior, que contem o hexano com os ácidos derivatizados, foi retirada e percolada em uma pequena coluna contendo Na_2SO_4 anidro, para eliminar traços de água. O filtrado foi recolhido em balão volumétrico de 10 mL, recebendo a adição de 50 µL de laurato de metila (padrão interno) elevando o volume até a marca do balão com hexano. Procedeu-se a análise cromatográfica destas amostras para determinar a composição (análise qualitativa) dos ácidos graxos presentes nas amostras.

Análise qualitativa dos ésteres metílicos:

Para análise qualitativa dos ácidos graxos totais presentes no óleo de soja e gorduras bovina e avina foi utilizado o cromatógrafo a gás da Shimadzu, modelo GC-17A acoplado ao detector de espectrometria de massa da Shimadzu, modelo 5050A com a biblioteca Wiley 229. O processo de ionização nesse equipamento é de impacto eletrônico com 70 eV. A coluna capilar usada foi uma OV-05 (metil silicone com 5% de grupos fenila) com 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 μm de espessura de fase estacionária.

Usou-se Hélio como gás de arraste com um fluxo de 1 mL min^{-1}. A injeção foi no modo split (1:100). O Injetor foi mantido a 280ºC e a interface a 300ºC. O aquecimento do forno obedeceu a seguinte seqüência: temperatura inicial de 190ºC, mantida por 5 min aumentando 2ºC min^{-1} até 240°C, mantidos por 5 min e elevando a temperatura novamente na razão de 10ºC min^{-1} até temperatura final de 280ºC, mantida por 20 min. O sistema operou no modo SCAN, ou seja, produzindo uma varredura do espectro de massas de cada pico cromatográfico, permitindo a comparação com espectros da biblioteca de espectros do equipamento, além do uso de padrões cromatográficos injetados nas mesmas condições que a amostra.

Análise quantitativa dos ésteres metílicos:

Para a análise quantitativa dos ésteres formados, foram selecionados íons que pudessem ser monitorados pelo modo SIM (*Single Ion Monitoring* - monitoramento de íons selecionados) e quantificados separadamente. A fórmula molecular e os íons monitorados para os ésteres analisados estão descritos na **Tabela VII**. Cabe ressaltar que o íon 74 aparece para todos os ésteres saturados, lineares ou não. O padrão interno escolhido foi o laurato de metila (C12:0) uma vez que este éster não foi identificado em nenhuma das amostras analisadas.

Cada amostra recebeu 25 mg L^{-1} de laurato de metila. As condições finais de análise foram idênticas às usadas no processo qualitativo descrito, exceto pelo modo de análise e pela rampa de aquecimento da coluna. O aquecimento do forno obedeceu a seguinte seqüência: temperatura inicial de 160°C, mantida por 5

min, aquecendo-se o forno primeiramente a uma taxa de 15ºC min^{-1} até 190ºC, alterou-se a taxa de aquecimento para 2ºC min^{-1} até 205ºC e a partir daí até a temperatura final de 280ºC, o forno foi aquecido 2ºC min^{-1}, sendo o forno mantido na temperatura final por 10 min[81].

Tabela VII: Ésteres utilizados para a análise quantitativa de ácidos graxos totais

AG(*)	Compostos	Fórmula molecular	Íons
C12:0	laurato de metila (PI)	$C_{13}H_{26}O_2$	74
C14:0	miristato de metila	$C_{15}H_{30}O_2$	74
C16:1	palmitoleato de metila	$C_{17}H_{32}O_2$	74
C16:0	palmitato de metila	$C_{17}H_{34}O_2$	74
C18:1	oleato de metila	$C_{19}H_{36}O_2$	69
C18:2	linoleato de metila	$C_{19}H_{34}O_2$	81
C18:3	linolenato de metila	$C_{19}H_{32}O_2$	74
C18:0	estearato de metila	$C_{19}H_{38}O_2$	74
C20:0	araquidato de metila	$C_{21}H_{42}O_2$	74
C22:0	behenato de metila	$C_{23}H_{46}O_2$	74
C24:0	lignocerato de metila	$C_{25}H_{50}O_2$	74

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

3.4 TRANSESTERIFICAÇÃO COM CATÁLISE BÁSICA

A reação de transesterificação utilizada nos experimentos foi baseada na relação estequiométrica entre os triacilgliceróis e o álcool escolhido (metanol), em presença de catalisador alcalino, KOH, sendo a quantidade de catalisador e a quantidade de álcool estabelecidas como percentual em relação à massa de óleo ou gordura usada[19,42,47,82-85] para reação em escala laboratorial. Utilizou-se uma razão molar de 6:1 de óleo:álcool mais 10% de excesso deste álcool, para garantir que o deslocamento da reação seja para o lado dos produtos, na presença de 1,5% do catalisador KOH (percentuais relativos à massa de óleo ou

gordura[40]). O tempo de reação de 30 minutos é suficiente para o processamento total da transesterificação, mantendo a temperatura em 60°C com agitação mecânica de 300 rpm[11,86-88].

Finalizado o tempo de reação o produto resultante da transesterificação foi deixado em descanso por uma hora para favorecer a separação das fases FAMEs e glicerol. Após este tempo as fases se separaram da seguinte maneira: fase superior, FAMEs (biodiesel impuro) e fase inferior, glicerol, as quais foram recolhidas separadamente, procedendo a purificação dos FAMEs[73,89,90].

As condições adotadas para a produção de biodiesel em laboratório foram as mesmas para as três matérias-primas puras e também para suas misturas em proporções diferentes conforme a **Tabela VIII**. Estas proporções foram determinadas de maneira a sempre conterem um percentual de sebo bovino crescente nas misturas com as outras duas matérias-primas, visando viabilizar a utilização do mesmo.

Tabela VIII: Proporções das misturas das três matérias-primas usadas na produção de biodiesel

Matéria-prima	**Amostras**								
	1	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**
Sebo	20	40	60	- -	- -	- -	20	40	60
Frango	- -	- -	- -	20	40	60	80	60	40
Soja	80	60	40	80	60	40	- -	- -	- -

Para obtenção do biodiesel, 200 g de matéria-prima pura ou misturada, foram levados ao reator de vidro de 1000 mL, encamisado para circulação de água quente, sendo aquecido a 60°C, com agitação mecânica de 300 rpm. Após a estabilização da temperatura, 50 mL de álcool metílico contendo 3,0 g de catalisador KOH, previamente dissolvidos, foram adicionados também ao reator.

A reação processou-se durante 30 minutos mantendo a temperatura de 60°C e agitação constante. Alcançado o tempo de reação, a mistura foi levada a um funil de separação para descanso por 1 hora. Durante este tempo o glicerol, por ser mais denso, depositou-se na parte inferior do funil e os FAMEs na parte superior, sendo as duas fases recolhidas separadamente. O glicerol arrasta com

ele os triacilgliceróis que podem não ter reagido, assim como o excesso de álcool metílico, o sabão formado e os ácidos graxos livres restantes. Todas as reações foram feitas em triplicata. A **Figura 1** apresenta uma foto do reator utilizado neste trabalho.

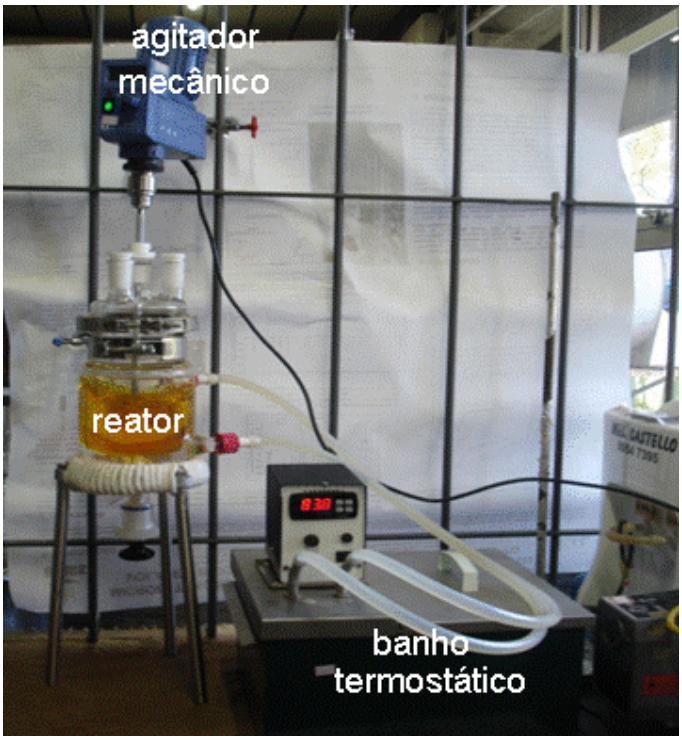

Figura 1: Fotografia do sistema de transesterificação usado: reator, banho termostático/circulador de água e agitador mecânico

3.5 PURIFICAÇÃO COM MAGNESOL

Para proceder à purificação, os FAMEs foram aquecidos à temperatura de 110°C diretamente em chapa de aquecimento por 4 minutos para retirar traços de água e álcool e após, mantido a 80°C em banho-maria e refluxo onde foi adicionando 1% em peso de Magnesol, sob agitação, por 10 minutos. A mistura foi então filtrada em papel filtro comum.

O resíduo de magnesol foi armazenado para posterior purificação e reaproveitamento.

3.6 CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL PRODUZIDO

O biodiesel produzido foi primeiramente caracterizado quanto ao índice de acidez e conteúdo de ésteres. As amostras, entre as triplicatas, de todas as sínteses que apresentaram melhores resultados nestas análises foram encaminhadas para as análises de massa específica a 15°C, viscosidade cinemática a 40°C, ponto de entupimento de filtro a frio, ponto de fulgor e análise quantitativa e qualitativa de ésteres metílicos (perfis cromatográficos).

3.6.1 ÍNDICE DE ACIDEZ

Para o biodiesel o método vigente no Brasil é a ABNT NBR 14448[14], que indica como máximo permitido o valor de 0,80 mg KOH g^{-1} de amostra. O índice de acidez é diretamente relacionado com o conteúdo de ácidos graxos livres na amostra, quanto mais elevado este conteúdo maior o número de acidez[46,56,60].

O procedimento usado foi o mesmo já descrito para a análise da matéria-prima.

3.6.2 DETERMINAÇÃO DE ÉSTERES METÍLICOS TOTAIS

As amostras de biodiesel sintetizadas, oriundas das matérias-primas puras, sebo bovino, óleo de soja e óleo de frango, assim como as amostras de biodiesel oriundas de suas misturas, foram analisadas quanto a seus conteúdos de ésteres metílicos em cromatógrafo a gás com detector de ionização em chama (GC/FID).

Este método determina o percentual total de ésteres metílicos de ácidos graxos e a percentagem de ésteres metílicos presentes em amostras, segundo a norma EN 14103[91], que indica o metil heptadecanoato como o padrão interno a ser utilizado. Porém as amostras de biodiesel de sebo bovino e óleo de frango possuem este éster em sua composição, sendo necessária a substituição deste pelo dodecanoato (laurato) de metila. Assim determina-se o percentual total de ésteres o qual fornece a informação do nível do sucesso da reação de obtenção do biodiesel.

Foi utilizado na determinação de conteúdo de ésteres um cromatógrafo a gás GC-FID da Shimadzu (GC 17A), equipado com uma coluna Carbowax 20 M (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm). A temperatura do injetor e detector foi mantida em 230°C e a programação de temperatura de aquecimento do forno se desenvolveu da seguinte maneira, 160°C por 1 min, aumentando 20°C min^{-1} até 200°C, com aumento de 5°C min^{-1} até alcançar 230°C, onde se manteve por 6 min. Foi usada a injeção no modo de split 1:100 e o fluxo de 1,5 mL min^{-1}. Estas foram as condições constantes na norma EN 14103[91] indicada pela ANP 42[14] para esta análise.

A solução do padrão interno, dodecanoato de metila 10 mg mL^{-1}, foi preparada pesando-se 500 mg de metil dodecanoato em um balão volumétrico de 50 mL levando à marca com heptano. Após foram pesados 100 mg da amostra em um balão volumétrico de 10 mL e adicionado heptano até a marca de volume do balão. Uma alíquota de 100 microlitros desta solução foi transferida para um balão volumétrico de 1 mL e adicionados 25 µL da solução de dodecanoato de metila, completando o volume com heptano até a marca. Desta solução 1 µL foi injetado no CG-FID. Após a injeção todas as áreas dos picos cromatográficos entre C10 e C24 foram consideradas para o cálculo e o resultado expresso em percentual de ácidos graxos totais.

3.6.3 MASSA ESPECÍFICA

O método adotado pela ANP para a execução da massa específica a 20°C é a ASTM D 4052[92] que corresponde a ABNT NBR 14065. Esta orienta que o resultado obtido seja anotado[14]. Esta análise foi realizada pelo CECOM/UFRGS.

3.6.4 VISCOSIDADE CINEMÁTICA

A legislação vigente no Brasil para biodiesel, ANP 42[14], orienta que seja anotado o resultado desta análise para o biodiesel B100 que é obtida pela ABNT NBR 10441, correspondente à norma ASTM D445[93], que promove o método utilizado por países como os Estados Unidos e limita a viscosidade cinemática (a

40ºC) em valores entre 1,9 e 6,0mm^2/s. Esta análise foi realizada pelo CECOM/UFRGS.

3.6.5 PONTO DE ENTUPIMENTO DE FILTRO A FRIO (PEFF)

A norma recomendada para PEFF pela ANP 42[14] é a NBR 14747 que corresponde a ASTM D 6371[94]. A mesma não define limites específicos para o B100, orienta sim que se anote o resultado lido. Esta análise foi realizada pelo CECOM/UFRGS.

3.6.6 PONTO DE FULGOR

O ponto de fulgor do biodiesel no Brasil é determinado pela ANP 42[14] segundo a ABNT NBR 14598 que corresponde a ASTM D 93[95] que limita seu valor mínimo em 100ºC. Esta análise foi realizada pelo CECOM/UFRGS.

3.6.7 ANÁLISE CROMATOGRÁFICA DE ÉSTERES METÍLICOS DO BIODIESEL

As amostras de biodiesel produzidas no laboratório a partir das matérias-primas individuais e suas misturas foram analisadas em cromatógrafo a gás (GC/MS) de mesmo modo (mesmas condições) que as matérias-primas, exceto pela derivatização, que neste caso não é necessária; identificando os ésteres metílicos presentes nas amostras por comparação com os padrões cromatográficos, através de seus tempos de retenção e de seus espectros de massas.

4 APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DE RESULTADOS

4.1 MATÉRIA-PRIMA

4.1.1 ÍNDICE DE ACIDEZ E ÍNDICE DE IODO DAS MATÉRIAS-PRIMAS

A **Tabela IX** apresenta os valores encontrados para os índices de acidez e índices de iodo para as matérias-primas usadas.

Tabela IX: Valores de índice de acidez e índice de iodo para o óleo de soja, óleo de frango e sebo bovino usados neste trabalho.

Matéria-prima	Índice de acidez (mg KOH/g)	Índice de Iodo (g de iodo/100 g)
Sebo bovino	0,703	41,52
Óleo de soja	0,104	143,34
Gordura de frango	0,684	60,27

As amostras apresentaram valores aceitáveis de índice de acidez (menor que 0,8) para serem utilizadas como matérias-primas na síntese de biodiesel por transesterificação básica. O óleo de soja apresentou um índice de acidez consideravelmente menor que as outras amostras por se tratar de um produto comestível, logo exposto a um processo mais severo de purificação como degomagem e remoção de fosfolipídeos.

O índice de iodo indicou que o óleo de soja apresenta maior número de insaturações nas suas moléculas de triacilgliceróis, seguido pelo óleo de frango. O sebo bovino tem menor número de insaturações, logo apresenta maior teor de ácidos carboxílicos saturados nas moléculas, estando de acordo com o esperado.

Este resultado pode ser observado no manuseio das amostras em laboratório, pois aquelas que possuem maior concentração de ácidos graxos insaturados em sua composição tendem a se apresentarem líquidas em temperatura ambiente, como o óleo de soja e de frango, já aquelas com maior concentração de ácidos graxos saturados, como o sebo bovino, apresentam-se sólidas nesta faixa de temperatura.

4.1.2 ANÁLISE CROMATOGRÁFICA DE ÁCIDOS GRAXOS DAS MATÉRIAS-PRIMAS

A **Tabela X** apresenta a composição dos ésteres metílicos presentes nas amostras e matérias-primas. O sebo bovino apresenta em sua composição a predominância de ácidos graxos saturados. No óleo de frango e óleo de soja, a predominância é de ácidos graxos insaturados (maior quantidade no óleo de soja) e menor quantidade de ácidos graxos saturados. Na **Figura 2** tem-se os cromatogramas dos ésteres metílicos das três amostras de matérias-primas estudadas.

Tabela X: Resultado de análise cromatográfica para matéria-prima individual

		Composição percentual (%)		
Número	**Ésteres (*)**	**Sebo bovino**	**Óleo de soja**	**Gordura Frango**
C13:0	Tridecanóico	-	-	-
C14:2	Tetradecadienóico	-	-	0,22
C14:0	Mirístico	2,68	0,10	0,52
C15:0r	Pentadecanóico**	-	-	0,05
C15:0r	Pentadecanóico**	-	-	0,15
C15:0	Pentadecanóico	0,93	-	-
C16:0r	Hexadecanóico**	-	-	0,06
C16:1	Palmitoléico	1,89	0,15	6,07
C16:0	Palmítico	**26,18**	12,51	**23,20**
C17:0r	Heptadecanóico**	-	-	0,13
C17:1	Heptadecenóico	-	-	0,13
C17:0	Heptadecanóico	1,74	0,08	0,14
C18:2	Linoleico	0,76	**46,48**	22,07
C18:1-cis	Oléico	**30,09**	**34,77**	**39,75**
C18:1-trans	Elaídico	1,74	0,68	-
C18:0	Esteárico	**33,69**	4,89	6,31
C19:0	Nonadecanóico	-	-	0,10
C20:0	Araquídico	0,3	0,33	0,12
Total de insaturados		34,48	82,08	69,22
Total de saturados		65,52	17,92	30,78

(*) Na forma metílica (**) cadeia carbônica ramificada

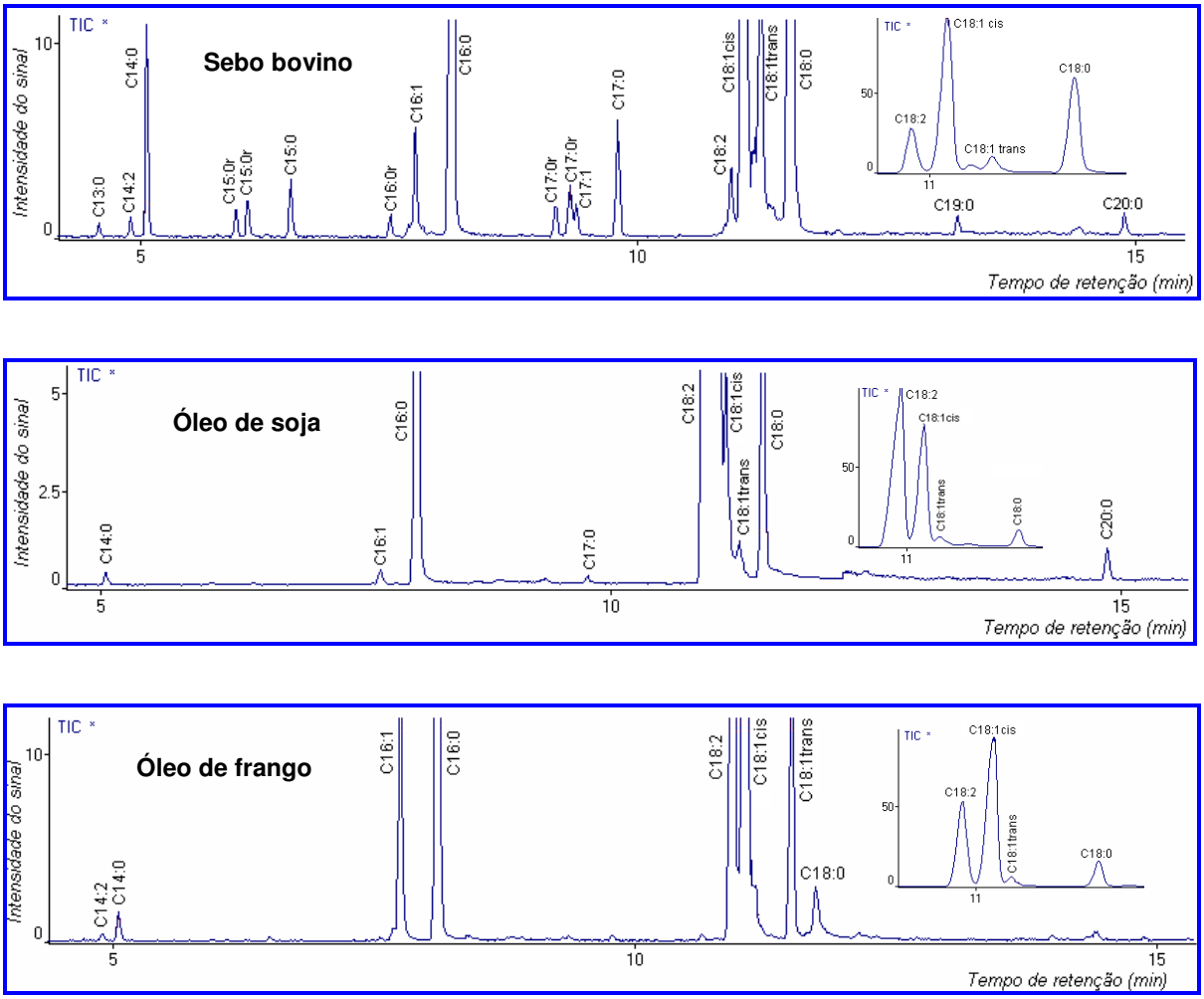

Figura 2: Cromatogramas das amostras das três matérias-primas usadas para a obtenção do biodiesel. *As condições cromatográficas usadas estão descritas no item 3.3.3, página 30.*

A **Figura 3** mostra o gráfico dos percentuais dos ácidos graxos majoritários e a concentração de ácidos graxos saturados e insaturados em cada uma das matérias-primas. Pode-se observar que o ácido graxo majoritário para o sebo bovino não possui insaturações (C18:0), já para o óleo de frango o majoritário é um ácido graxo com uma insaturação (C18:1) e para óleo de soja o majoritário é um ácido graxo com duas insaturações (C18:2).

Esta característica explica o estado físico das matérias-primas à temperatura ambiente. Aquelas com maior concentração de ácidos graxos saturados em sua composição apresentam-se sólidas nesta temperatura.

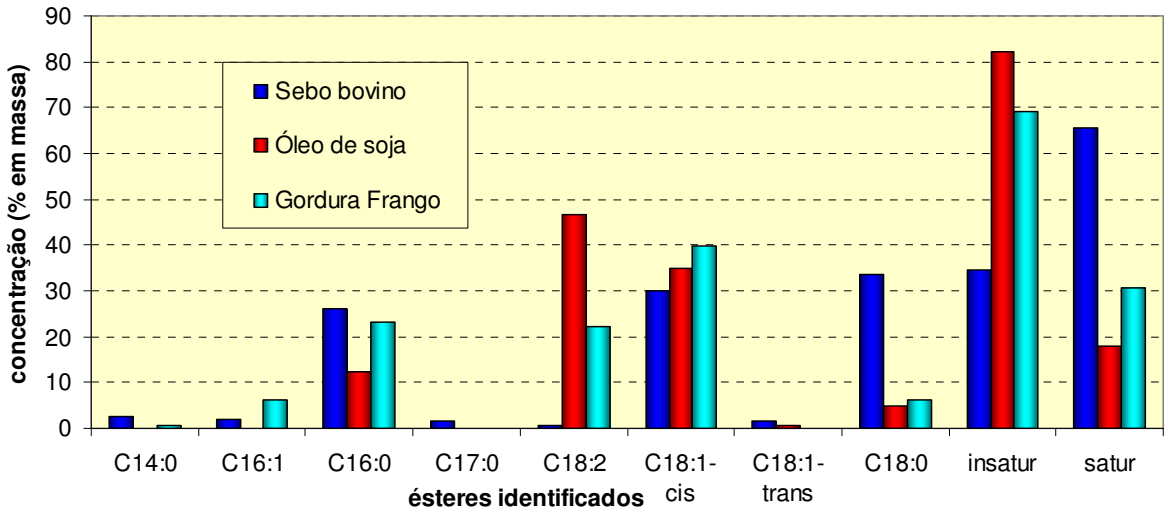

Figura 3: Gráfico dos percentuais de ácidos graxos majoritários e saturados e insaturados nas matérias-primas.

4.2 BIODIESEL

Todas as amostras sintetizadas, em triplicata, foram submetidas às análises de índice de acidez e conteúdo de ésteres metílicos totais, sendo que aquelas que apresentaram resultados de conversão a ésteres mais elevados em cada triplicata foram submetidas às demais análises propostas.

4.3 RESULTADOS DAS ANÁLISES DO BIODIESEL

4.3.1 ÍNDICE DE ACIDEZ

A **Tabela XI** apresenta os valores encontrados para os índices de acidez das amostras de biodiesel obtidas a partir das três matérias-primas puras e também para as misturas, com experimentos realizados em triplicata.

Tabela XI: Resultados de acidez para as amostras de biodiesel produzidas

Biodiesel		Índice de acidez (mg KOH.g^{-1})			
		Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Média
Matéria-prima pura	Sebo	0,6291	0,6242	0,6304	0,6279(±0,003)
	Soja	0,2432	0,2292	0,2413	0,2379(±0,008)
	Frango	0,5220	0,5210	0,5215	0,5215(±0,001)
Misturas de matérias-primas	Frango/sebo (80:20)	0,2685	0,2942	0,3115	0,2914(±0,022)
	Frango/sebo (60:40)	0,4201	0,3958	0,4165	0,4108(±0,013)
	Frango/sebo (40:60)	0,3999	0,4645	0,4512	0,4385 (±0,034)
	Soja/sebo (80:20)	0,3286	0,3341	0,3215	0,3281(±0,006)
	Soja/sebo (60:40)	0,4306	0,4382	0,4454	0,4381(±0,007)
	Soja/sebo (40:60)	0,4751	0,4724	0,4559	0,4678(±0,010)
	Soja/frango (80:20)	0,2001	0,1984	0,1514	0,1833(±0,028)
	Soja/frango (60:40)	0,4263	0,2124	0,2133	0,2840(±0,123)
	Soja/frango (40:60)	0,4291	0,6133	0,4941	0,5122(±0,093)

As amostras de biodiesel puro apresentaram um índice de acidez aceitável de acordo com a norma seguida para sua execução, que limita o valor máximo desta análise para o biodiesel em 0,8 mg KOH/g. Quando comparadas, as amostras de biodiesel de óleo de soja apresentaram valores menores que as outras, como já havia ocorrido com o óleo de soja e o óleo de frango e sebo bovino.

Assim como as amostras de biodiesel originadas das matérias-primas puras, as amostras originadas das misturas de matérias-primas em diferentes proporções apresentaram resultados de acordo com os limites para índice de acidez segundo a norma indicada pela resolução ANP 42.

4.3.2. DETERMINAÇÃO DE ÉSTERES METÍLICOS TOTAIS

A **Tabela XII** apresenta os valores encontrados para os teores de ésteres metílicos das amostras de biodiesel obtidas a partir das três matérias-primas puras e das misturas, com experimentos realizados em triplicata.

Tabela XII: Resultados de conteúdo de ésteres totais para as amostras de biodiesel produzidas

Biodiesel		Ésteres metílicos totais (%)			
		Amostra 1	**Amostra 2**	**Amostra 3**	**Média**
Matéria-prima pura	Sebo	**97,08**	92,19	92,7	93,99(±2,688)
	Soja	93,27	103,49	**104,1**	100,29(±6,084)
	Frango	96,42	**102,3**	92,58	97,10(±4,896)
Misturas de matérias-primas	Frango/sebo (80:20)	94,62	89,99	**94,63**	93,07(±2,676)
	Frango/sebo (60:40)	97,55	94,98	**101,59**	98,04(±3,332)
	Frango/sebo (40:60)	92,78	**93,72**	91,11	92,54(±1,322)
	Soja/sebo (80:20)	**94,72**	91,02	90,99	92,24(±2,145)
	Soja/sebo (60:40)	92,91	92,77	**94,05**	93,24(±0,702)
	Soja/sebo (40:60)	103,61	103,33	**103,66**	103,53(±0,178)
	Soja/frango (80:20)	96,49	**97,74**	93,76	96,00(±2,035)
	Soja/frango (60:40)	87,59	**88,55**	84,14	86,76(±2,319)
	Soja/frango (40:60)	**91,97**	83,62	85,31	86,97(±4,415)

Os resultados para conteúdo de ésteres demonstram que as reações em todos os casos estavam próximas de 100% massa/massa. Onde a EN 14103[91], adotada pela ANP[14], propõe que se anote o resultado obtido. Apenas as misturas soja/frango 60:40 e 40:60 apresentaram médias inferiores a 90%. As amostras que apresentaram melhores resultados (selecionadas em negrito) nesta análise, entre as triplicatas de cada matéria prima, foram submetidas às próximas análises.

4.3.3 PROPRIEDADES COMBUSTÍVEIS

As principais propriedades combustíveis das amostras estudadas estão resumidas na **Tabela XIII**.

Tabela XIII: Principais propriedades combustíveis das amostras de biodiesel estudadas

Descrição	Massa Específica a 20°C, Kg/m^3	Viscosidade Cinemática a 40ºC, mm^2/s	Ponto de Entupimento de Filtro a Frio, °C	Ponto de Fulgor, ºC
sebo	875,3	6,065	19	172
soja	883,5	4,604	-08	**190**
frango	880,0	5,057	-01	171
frango / sebo 80 / 20	879,7	5,179	02	163
frango / sebo 60 / 40	874,9	4,716	08	109
frango / sebo 40 / 60	881,4	6,536	19	**170**
soja / sebo 80 / 20	879,9	4,334	01	126
soja / sebo 60 / 40	874,9	4,697	10	155
soja / sebo 40 / 60	877,9	5,375	11	**168**
soja / frango 80 / 20	895,7	6,568	06	**168**
soja / frango 60 / 40	908,1	**9,167**	09	149
soja / frango 40 / 60	903,8	**8,680**	10	164

4.3.3.1 MASSA ESPECÍFICA

Os resultados de massa específica para o biodiesel sintetizado a partir de matérias-primas puras e suas misturas, apresentaram valores próximos e estão de acordo com os valores apontados nas bibliografias[28,46,96,98] consultadas para amostras de biodiesel analisados, entre 860 e 900 Kg/m^3 a 20°C.

4.3.3.2 VISCOSIDADE CINEMÁTICA

As amostras originadas de matérias-primas com maior concentração de ácidos graxos saturados em sua composição deveriam apresentar-se mais viscosas que aquelas com maior presença de ácidos graxos insaturados e isso foi observado nos resultados obtidos. As amostras de biodiesel a partir das matérias-primas puras e de suas misturas apresentaram valores próximos para viscosidade cinemática, exceto as amostras SOJA/FRANGO 60/40 e SOJA/FRANGO 40/60, que apresentaram valores mais elevados. Como estas amostras também apresentaram teores de ésteres metílicos mais baixos, é possível que as impurezas sejam responsáveis pelo aumento da viscosidade. As outras amostras apresentaram resultados de acordo com valores apontados em artigos científicos[28,41,46,84] entre 4,0 e 6,0 mm^2/s.

4.3.3.3 PONTO DE ENTUPIMENTO DE FILTRO A FRIO (PEFF)

Como a matéria-prima com maior percentual de ácidos graxos saturados em sua composição é o sebo bovino, era esperado que as amostras de biodiesel originadas desta matéria-prima apresentassem maior PEFF que o biodiesel de óleo de frango e soja. As misturas com maior conteúdo de sebo bovino também se comportaram deste modo. Quanto mais elevada a concentração de ésteres saturados na composição do biodiesel mais elevado é seu PEFF. Logo as misturas contendo maior concentração de sebo bovino apresentaram maiores PEFF que o biodiesel originado de óleo de frango e soja. O biodiesel originado das misturas de matérias-primas que com maior proporção de sebo bovino também apresentou PEFF mais elevado, que as outras amostras analisadas.

Entretanto, pode-se perceber claramente uma diminuição do PEFF do biodiesel de sebo à medida que se acrescenta tanto óleo de frango como óleo de soja. Isto implica na possibilidade de uso desta matéria-prima (sebo bovino) em locais de clima frio, fazendo-se as misturas indicadas.

4.3.3.4 PONTO DE FULGOR

O resultado de ponto de fulgor para todas as amostras apresentou-se acima do limite mínimo estabelecido pela a ANP que é de 100ºC. Para as amostras sintetizadas a partir de cada matéria-prima individualmente, o biodiesel de soja, matéria-prima mais insaturada, apresentou o maior ponto de fulgor, porém os resultados para as misturas de matérias-primas não acompanhou esta seqüência.

4.3.4 ANÁLISE CROMATOGRÁFICA DE ÉSTERES METÍLICOS DO BIODIESEL

A **Tabela XIV** apresenta os resultados para a análise qualitativa e quantitativa dos ésteres metílicos presentes na diferentes amostras de biodiesel obtidas. O resultado da caracterização das amostras de biodiesel de matérias-primas individuais indicou a predominância dos ésteres metílicos palmítico, oléico e esteárico para o biodiesel de sebo bovino; Oléico e linoleico para o biodiesel de óleo de soja e palmítico, linoleico e oléico para o biodiesel de óleo de frango. O biodiesel de sebo bovino apresentou a maior variedade de ésteres metílicos dentre as demais amostras como mostra a **Figura 4**.

Os resultados para os perfis cromatográficos das amostras de biodiesel de misturas de matérias-primas indicaram que os ésteres em maior percentual nas amostras eram os mesmos predominantes no biodiesel da matéria-prima pura, sendo que as misturas que continham o sebo bovino em sua composição apresentaram maior variedade de ésteres metílicos que as demais, como pode ser observado nas **Figuras 5, 7 e 9**.

Ésteres (*)	matéria-prima individual			óleo de frango : sebo bovino			Óleo de soja : sebo bovino			óleo de soja: óleo de frango		
	SEBO	SOJA	FRANGO	80:20	60:40	40:60	80:20	60:40	40:60	80:20	60:40	40:60
C13:0	0,21	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C14:2	0,25	-	0,1	0,14	0,18	0,17	0,18	0,19	0,17	-	-	0,1
C14:0	2,85	0,1	0,49	0,92	1,5	1,76	1,27	1,3	1,77	0,17	0,21	0,36
C15:0r(**)	0,48	-	-	0,11	0,22	0,26	0,17	0,17	0,23	-	-	-
C15:0r(**)	0,68	-	-	0,1	0,27	0,31	0,23	0,23	0,27	-	-	-
C15:0	0,97	-	-	0,19	0,41	0,51	0,34	0,34	0,47	-	-	0,08
C16:0r(**)	0,37	-	-	0,06	0,16	0,25	0,13	0,19	0,17	-	-	0,05
C16:1	1,91	0,15	5,97	5,8	0,78	0,85	4,42	4,44	3,17	1,29	1,94	3,41
C16:0	**23,02**	12,52	**22,88**	**21,18**	17,69	**20,17**	**22,46**	**22,71**	**22,21**	16,06	15,5	18,28
C17:0r(**)	0,5	-	-	0,09	0,25	0,27	0,14	0,19	0,09	-	-	0,1
C17:0r(**)	0,85	-	-	0,16	0,43	-	0,32	0,32	0,24	-	-	-
C17:1	0,57	-	-	0,13	0,23	0,25	0,22	0,25	0,25	-	-	-
C17:0	1,72	0,08	-	0,36	0,86	0,96	0,63	0,63	0,93	0,08	-	0,1
C18:2	0,39	**46,48**	**22,78**	19,86	**21,03**	17,88	14,12	13,85	9,28	**42,91**	**41,35**	**35,5**
C18:1-cis	**27,95**	**34,77**	**41,35**	**37,22**	**30,82**	**29,76**	**37,21**	**36,66**	**34,84**	**33,91**	**34,4**	**36,72**
C18:1-trans	8,3	0,68	0,17	1,74	4,86	4,92	2,53	2,94	4,03	0,65	2,13	-
C18:0	**28,48**	4,89	6,26	11,89	19,98	**21,38**	15,63	15,59	**21,64**	4,77	4,21	5,1
C19:0	0,27	-	-	-	0,12	0,11	-	-	0,11	-	0,11	-
C20:0	0,23	0,33	-	0,05	0,21	0,19	-	-	0,13	0,16	0,15	0,2
Saturados	60,63	17,92	29,63	35,11	42,1	46,17	41,32	41,67	48,26	21,24	20,18	24,27
Insaturados	39,37	82,08	70,37	64,89	57,9	53,83	58,68	58,33	51,74	78,76	79,82	75,73

Tabela XVI: Resultado de análise cromatográfica dos ésteres metílicos nas amostras de biodiesel produzidas

(*) Na forma metílica *(**) cadeia carbônica ramificada*

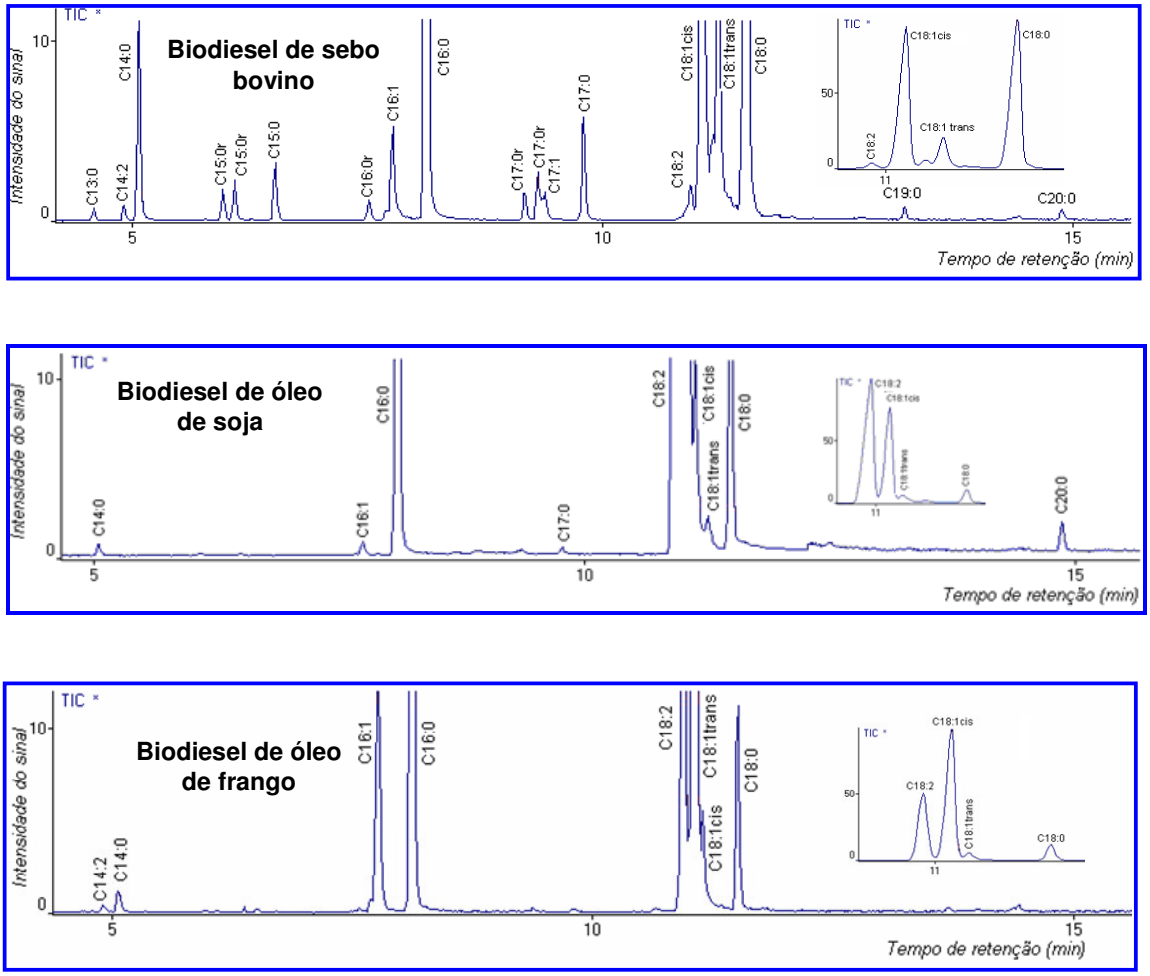

Figura 4: Cromatogramas de amostras de biodiesel obtidas a partir das três matérias-primas usadas individualmente. *As condições cromatográficas usadas estão descritas no item 3.6.2, página 35.*

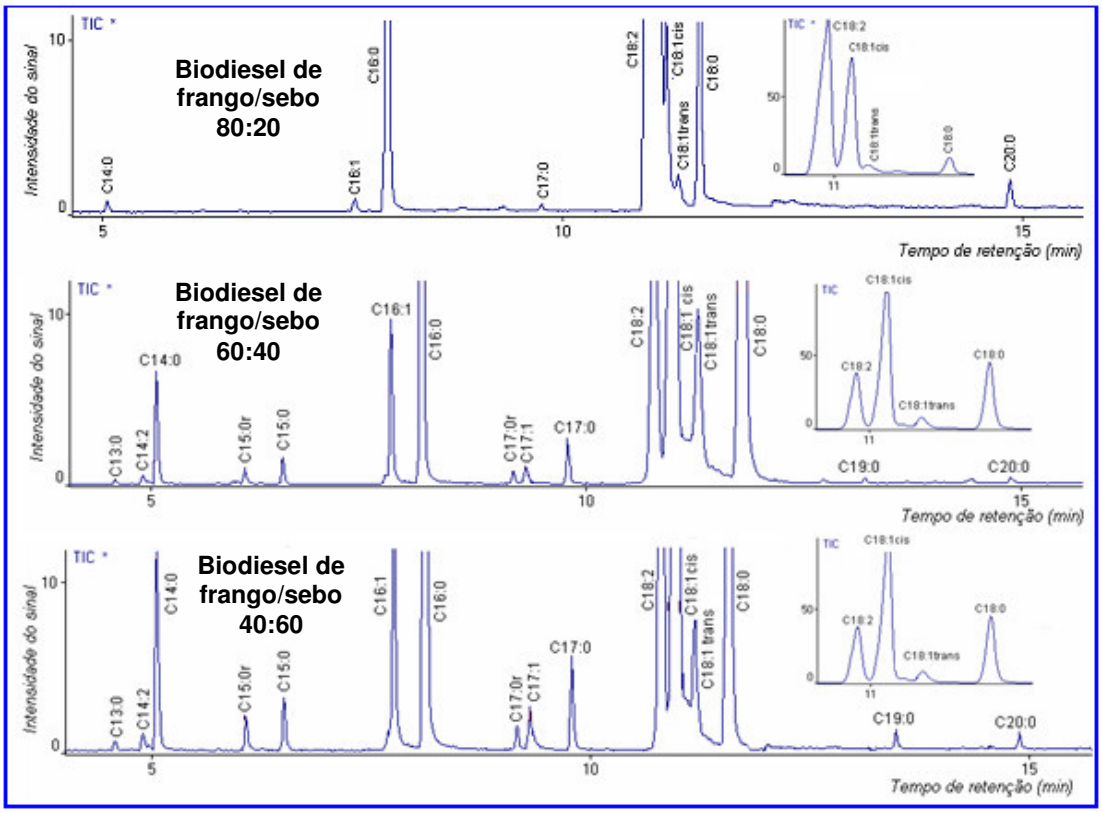

Figura 5: Cromatogramas de amostras de biodiesel obtidas a partir das misturas de óleo de frango e sebo bovino, em diferentes proporções. *As condições cromatográficas usadas estão descritas no item 3.6.2, página 35.*

A **Figura 6** mostra o gráfico com os percentuais de ésteres majoritários e saturados e insaturados presentes no biodiesel obtido a partir das misturas das matérias-primas óleo de frango e sebo bovino. Pode-se observar que com aumento da proporção de sebo bovino nas misturas aumenta também a concentração de ésteres saturados nas mesmas, e diminuindo a proporção de óleo de frango diminui a concentração de ésteres insaturados. Isto ocorre devido a maior concentração de ésteres insaturados no biodiesel de óleo de frango e a maior concentração de ésteres saturados do biodiesel de sebo bovino.

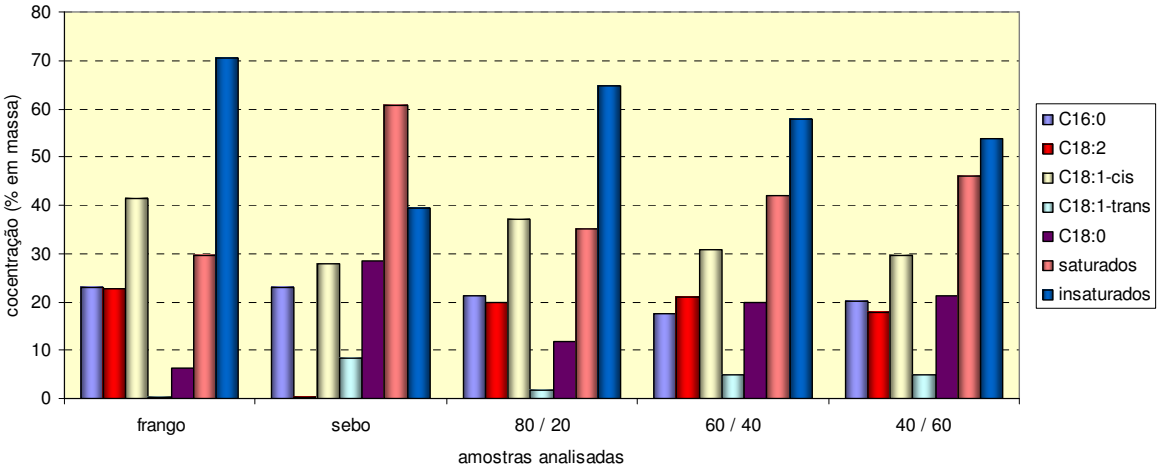

Figura 6: Gráfico dos percentuais de ésteres majoritários e saturados e insaturados nas amostras de biodiesel obtidas a partir das misturas de óleo de frango e sebo bovino.

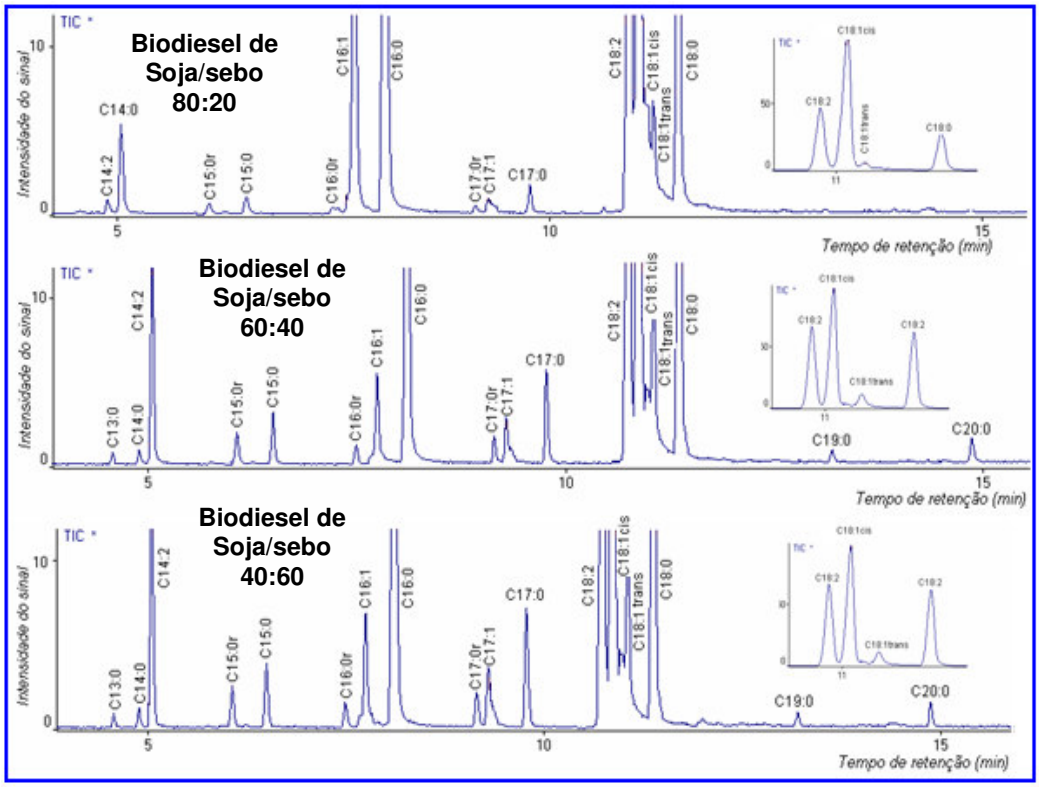

Figura 7: Cromatogramas de amostras de biodiesel obtidas a partir das misturas de óleo de soja e sebo bovino, em diferentes proporções. *As condições cromatográficas usadas estão descritas no item 3.6.2, página 35.*

Na **Figura 8** pode-se observar o mesmo comportamento apresentado pelo biodiesel da mistura de óleo de frango e sebo bovino para o biodiesel da mistura de óleo de soja e sebo bovino com relação à variação na proporção de matéria-prima na mistura e concentração de ésteres saturados e insaturados nas mesmas.

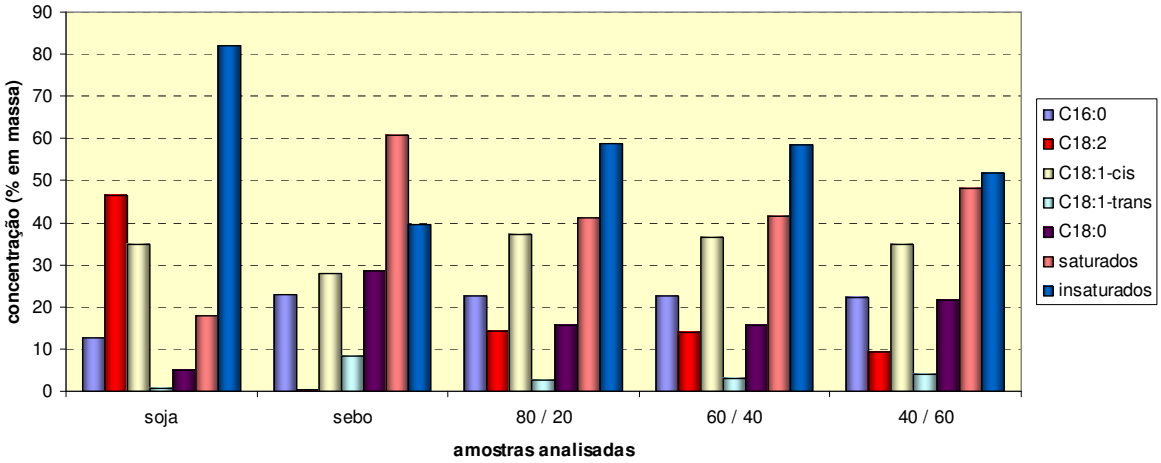

Figura 8: Gráfico dos percentuais de ésteres majoritários e saturados e insaturados nas amostras de biodiesel obtidas a partir das misturas de óleo de soja e sebo bovino.

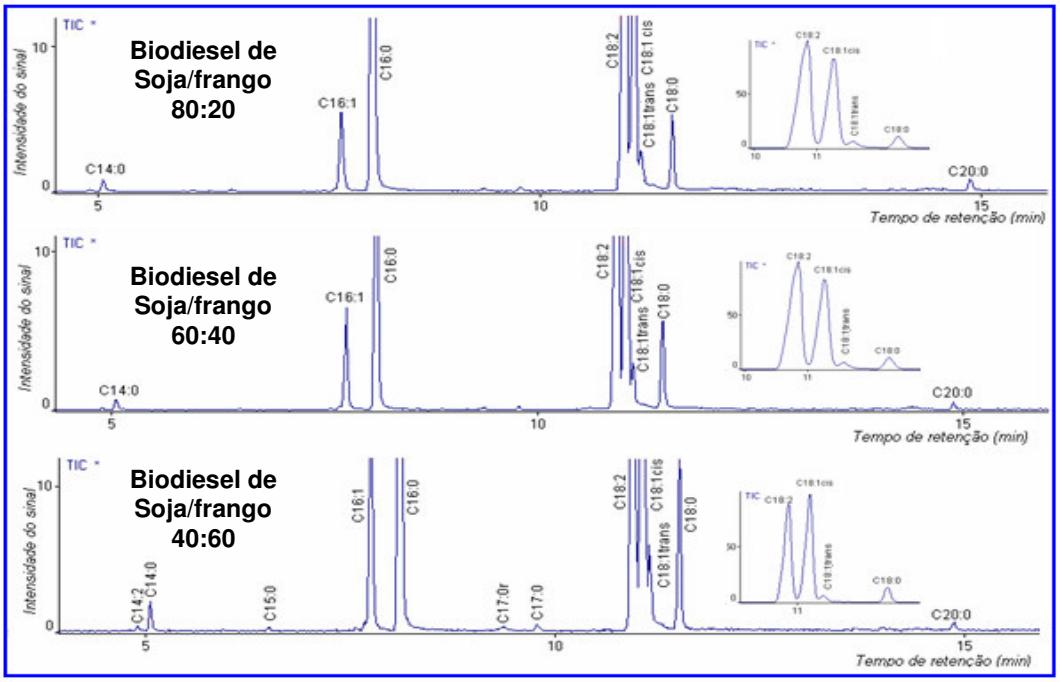

Figura 9: Cromatogramas de amostras de biodiesel obtidas a partir das misturas de óleo de soja e óleo de frango, em diferentes proporções. *As condições cromatográficas usadas estão descritas no item 3.6.2, página 35.*

A **Figura 10** mostra o comportamento das amostras de biodiesel obtidas das misturas de óleo de frango e óleo de soja. O comportamento destas misturas com relação à variação de proporção das matérias-primas e variação na concentração de ésteres saturados e insaturados seguiu a mesma característica das outras misturas analisadas.

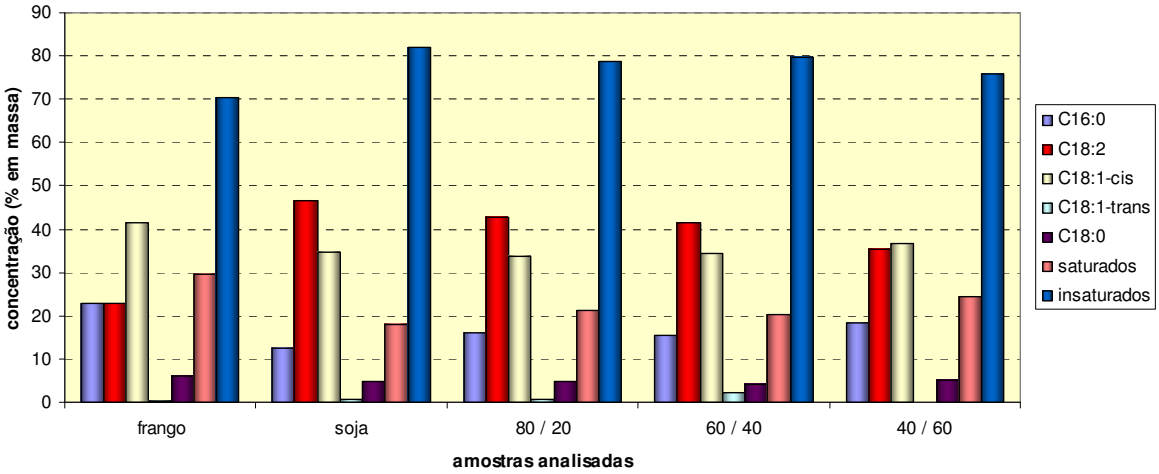

Figura 10: Gráfico dos percentuais de ésteres majoritários e saturados e insaturados nas amostras de biodiesel obtidas a partir das misturas de óleo de frango e óleo de soja.

5 CONCLUSÕES

Todas as amostras de matérias-primas apresentaram índice de acidez abaixo de 1,0 mg KOH/g sendo que o óleo de soja por ser comercial e comestível é considerado neutro (índice de acidez próximo de zero). Os resultados das análises de índice de iodo nas matérias-primas confirmaram a maior presença de saturações no sebo bovino, mostrando o óleo de frango e de soja como o mais insaturado. A maior conseqüência desta característica é a forte tendência dos materiais mais saturados à solidificação à temperatura ambiente (20°C).

Os resultados obtidos na transesterificação metílica alcalina nas condições estipuladas (razão molar álcool:óleo 6:1, 60°C, 30 min, 300 rpm) das matérias-primas de origem animal (sebo bovino e óleo de frango) e origem vegetal (óleo de soja) individualmente e combinadas, apresentaram rendimentos próximo de 100% mol/mol para todas as triplicatas, mostrando ser um processo adequado para obtenção de biodiesel.

Quanto à purificação por adsorvente em substituição à lavagem com água, esta se mostrou eficiente, utilizando Magnesol, gerando menos quantidade de efluentes contaminados, simplificando a rota sintética e diminuindo o tempo de produção total para a obtenção do produto desejado, biodiesel.

O biodiesel originado das misturas de matérias-primas apresenta características semelhantes ao biodiesel originado das mesmas individualmente, exceto para o PEFF, que varia de acordo com o óleo ou gordura predominante na mistura, mostrando ser possível este recurso para melhorar as propriedades do biodiesel. No caso particular do sebo bovino, o qual produz um biodiesel que possui PEFF muito elevado para ser utilizado em regiões com temperaturas baixas, este valor pode ser razoavelmente melhorado com a adição de óleo de soja ou mesmo óleo de frango (materiais mais insaturados).

As análises físico-químicas de massa específica, viscosidade cinemática, ponto de entupimento de filtro a frio e ponto de fulgor apresentaram resultados de acordo com os especificados para cada uma. Quanto à massa específica, viscosidade cinemática e ponto de entupimento de filtro a frio, que não possuem limites na ANP 42, os valores encontrados para as amostras analisadas situarem-se dentro das faixas de resultados das referências consultadas.

Quanto à análise de ponto de fulgor, que é limitada pela ANP na temperatura mínima de 100°C, todas as amostras de biodiesel analisadas se apresentaram acima deste limite, indicando serem mais seguros do que o diesel petroquímico no que se refere ao risco de incêndio.

A caracterização dos ésteres metílicos presentes nas amostras de biodiesel originado de matéria-prima pura mostrou que o biodiesel de sebo apresenta maior variedade de ésteres que as demais amostras (biodiesel de soja e biodiesel de frango). No biodiesel de sebo bovino predominam os ésteres saturados, explicando a tendência desta matéria-prima a solidificar em temperaturas ambientes. Nas amostras de biodiesel de frango e óleo de soja os ésteres insaturados como o palmítico, esteárico, oléico e linoleico, são os predominantes.

As amostras de biodiesel sintetizados a partir das misturas de matérias-primas apresentaram as características principais da matéria-prima em maior proporção na mistura, assim como a predominância de seus ésteres, como era de se esperar.

O processo de síntese de biodiesel a partir de misturas de matérias-primas de diferentes origens apresentou resultados satisfatórios, para a escala laboratorial com transesterificação alcalina metílica.

A principal conclusão deste trabalho é que o óleo de soja, ou qualquer outra oleaginosa insaturada se constitui na melhor opção de mistura ao sebo bovino para obtenção de biodiesel, visando especificar o biodiesel final às normas da ANP. As amostras com melhores condições foram observadas nas misturas soja:sebo 80:20 e 60:40

6 ATIVIDADES A SEREM DESENVOLVIDAS:

A partir dos resultados apresentados e discutidos, pode-se propor que na continuação deste trabalho sejam realizados os seguintes experimentos:

1 – Utilização de diferentes óleos vegetais e gorduras animais puros como matérias-primas com a finalidade de obter biodiesel, através do método de transesterificação alcalina, como também misturas destes óleos e gorduras com a mesma finalidade;

2 – Análises químicas e fisico-químicas, comparando as amostras obtidas com outras amostras de biodiesel produzidos pelo mesmo processo;

3 – Desenvolvimento de testes utilizando o motor adequado, para todas as amostras e comparando seu desenvolvimento.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] Schuchardt, U.; Ribeiro, M. L.; Gonçalves, A. R.; *Química Nova*, **2001**, 24, 247.

[2] A profecia do esgotamento do petróleo e as possíveis implicações políticas da abundância do produto. Disponível em www.achegas.net, acessado em fevereiro de **2008**.

[3] Borba, B. S. M. C. Metodologia de regionalização do mercado de combustíveis automotivos no Brasil. Dissertação de mestrado. COPE, UFRJ, 152p, fevereiro, **2008**.

[4] Pasqualino, J.C.; Montané, D.; Salvadó, J.; *Biom. Bioenergy,* **2006**, *30*, 874.

[5] Encinar, J.M.; Gonzalez, J.F.; Sabio, E.; Ramiro, M.J.; *Industrial & Engineering Chemistry Research,* **1999**, *38*, 2927.

[6] Leung, D.Y.C.; *Water, Air, Soil Pollution,* **2001**, *130*, 277.

[7] Omer, A. M.; Energy, Environment and Sustainable Development - article in press

[8] Lior, N.; *Environmental Valuation & Cost-Benefit News,* **2008**, 33, 842.

[9] Dorado, M.P.; Ballesteros, E.; Arnal, J.M.; Gómez, J.; López, F.J.; *Fuel,* **2003**, *82*, 1311.

[10] Antolin, G.; Tinaut, F.V.; Briceno, Y.; Castano, V.; Perez, C.; Ramirez, A. I.; *Bioresource Technology,* **2002**, *83*, 111.

[11] Vicente, G.; Martinez, M.; Aracil, J.; *Bioresource Technology,* **2004**, *92*, 297.

[12] 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.

[13] Ma, F.; Clements, L. D.; Hanna, M. A.; *Industrial & Engineering Chemistry Research,* **1998**, 37, 3768.

[14] Resolução ANP 42. Disponível em http://nxt.anp.gov.br, acessado em fevereiro de **2008**.

[15] Petróleo e derivados. Disponível em www.anp.gov.br/petro/petroleo.asp, acessado em fevereiro de **2008**.

[16] Krause, L. C.; Desenvolvimento do processo de produção de biodiesel de origem animal. Tese de Doutorado, PPGQ, UFRGS, 131p, março de **2008.**

[17] Azam, M. M.; Waris, A.; Nahar, N. M.; *Biomass and Bioenergy,* **2005**, 29, 293.

[18] Lei n° 11.097, de 13 de janeiro de 2005. Disponível em http://www.planalto.gov.br/CCIVIL/_Ato2004-2006/2005/Lei/L11097.htm, acessado em fevereiro de **2008**.

[19] Meher, L.C.; Vidya Sagar. D.; Naik S.N.; *Renewable and Sustainable Energy Reviews,* **2006**, 10, 248.

[20] Conceição, M.M.; Candeia, R. A.; Silva, F. C.; Bezerra, A. F.; Fernandes JR., V. J.; Souza, A. G.; *Renewable and Sustentable Energy Reviews*, **2005**, 11, 964.

[21] Kerihuel, A.; Kumar, M. S.; Bellettre, J.; Tazerout, M.; *Fuel,* **2005**, 84, 1713.

[22] Pinto, A.C.; Guarieiro, L.L.N.; Rezende, M.J.C.; Ribeiro, N.M.; Torres, E.A.; Lopes, W.A.; Pereira, P.A.P.; Andrade, J.B. ; *Journal Brazilian Chemical Society*, **2005**, 16, 1313.

[23] Lebedevas, S.; Vaicekauskas, A.; Lebedeva, G.; Makareviciene, V.; Janulis, P.; Kazancev, K.; *Energy Fuels,* **2006**, 20, 2274.

[24] Solomons, T.W.; Graham - Fryhle, Craig B.; *Química Orgânica 2;* LTC,: Rio de Janeiro, **2006.**

[25] Moraes, M. S. A.; Biodiesel de sebo: avaliação de propriedades e testes de consumo em motor a diesel. Dissertação de mestrado, PPGQ, UFRGS, 118p, janeiro de **2008**.

[26] Knothe, G.; *Fuel Processing Technology*, **2005**, 86, 1059.

[27] Ramadhas, A. S.; Jayaraj, S.; Muraleedharan, C.; *Fuel*, **2005**, 84, 335.

[28] Demirbas, A.; *Progress in Energy and Combustion Science,* **2005**, 31, 466.

[29] Neto, P.R.C.; Rossi, L.F.S.; Zagonel, G.F.; Ramos, L.P.; *Química Nova,* **2000**, *23*, 531.

[30] Encimar, J. M.; Gonzáles, J. F.; Rodriguez, J. J.; Tejedor, A.; *Energy and Fuels*, **2002**, 16, 443.

[31] Castro, H. F.; Mendes, A. A.; Santos, J. C.; *Química Nova*, **2004**, 27, 146.

[32] Almeida Neto, J. A.; Nascimento, J. C.; Sampaio, L. A. G.; Chiapetti, J.; Gramacho, R. S.; Souza, C. N.; Rocha, V. A.; Projeto bio-combustível: processamento de óleos e gorduras vegetais *in natura* e residuais em combustíveis tipo diesel. AGRENER **2000** – Campinas SP

[33] Ferrari, R. A.; Oliveira, V. S.; Scabio, A.; *Química Nova,* **2005,** 28, 19.

[34] Canakci, M.; Van Gerpen, J.; *Transactions of the ASAE,* **2001**, 44, 1429.

[35] Haas, M.J.; Scott, K.M.; Alleman, T.L.; Mccormick, R.L.; *Energy and Fuels,* **2001**, *15*, 1207.

[36] Kumar, M.S.; Kerihuel, A.; Bellettre, J.; Tazerout, M.; *Fuel,* **2006**, *85*, 2646.

[37] Aboissa Óleos Vegetais, sebo bovino. Disponível em: http://www.aboissa.com.br, acessado em fevereiro de **2008**.

[38] Goodrum, J.W.; Geller, D.P.; Adams, T.T.; *Biomass and Bioenergy*, **2003**, *24*, 249.

[39] Wyatt, V.T.; Hess, M.A.; Dunn, R.O.; Foglia, T.A.; Haas, M.J.; Marmer, W.N.; *Journal of the American Oil Chemistis' Society,* **2005**, *82*, 585.

[40] Bellaver, C.; Zanotto, D. Parâmetros de Qualidade em Gorduras e Subprodutos Protéicos de Origem Animal. APINCO **2004**, Santos SP.

[41] Canakci, M.; *Bioresource Technology*, **2007**, 98, 183.

[42] Gerpen, J. V.; *Fuel Processing Technology,* **2005**, 86, 1097.

[43] Knothe, G.; *Journal of the American Oil Chemists' Society*, **2006**, 83, 823.

[44] Froehner, S.; Leithold, J.; Lima Júnior, L.F.; *Química Nova*, **2007**, 30, 2016.

[45] Ma, F.; Milford A. H.; *Bioresource Technology,* **1999**, 70, 1.

[46] Kucek, K. T.; César-Oliveira, M. P. F.; Wilhem, H. M.; Ramos, L. P.; *Journal of the American Oil Chemists' Society*, **2007**, 84, 385.

[47] Tashtoush, G. M.; Al-Widyan, M. I.; Al-Jarrah, M. M.; *Energy Conversion and Management*, **2004**, 45, 2697.

[48] Fabbri, D.; Bevoni, V.; Notari, M.; Rivetti, F.; *Fuel,* **2007**, 86, 690.

[49] Glicerina. Disponivel em: http://www.biodieselbr.com/noticias/glicerina, acessado em fevereiro de **2008**.

[50] Vicente, G.; Martinez, M.; Aracil, J.; *Energy & Fuels,* **2006**, 20, 394.

[51] Zhou, W.; Boocock, D. G. B.; *Journal of the American Oil Chemists' Society*, **2006**, 83, 1047.

[52] Cooke, B.; Abrams, C.; Bertram, B. (**2003**) US Patent 0509959P

[53] Bajpai, D.; Tyagi, V.K.; *Journal Oleo Science,* **2006**, *55*, 487.

[54] Bertram, B.; Abrams, C.; Cooke, B. (**2005**) American Patent US 0081436-A1.

[55] Turkay, S.; Yucel, S.; Tolay, M.; Erdaq, S. (**2006)** American Patent US 0269464-A1.

[56] Mahajan, S.; Konar, S. K.; Boocock, D.G.B.; *Journal of the American Oil Chemist's Society,* **2006**, *83*, 567.

[57] Kusdiana, D.; SAKA, S.; *Bioresource Technology,* **2004**, *91*, 289.

[58] Haas, M.J.; *Processing Technology,* **2005**, *86*, 1087.

[59] Fernando, S.; Karra, P.; Hernandez, R.; Jha, S. K.; *Energy,* **2007**, 32, 844.

[60] Ma, F.; Clements, L. D.; Hanna, M. A.; *Transactions of the ASAE*, **1998**, 41, 1261.

[61] Ghadge, S. V.; Raheman, H.; *Bioressource Technology*, **2006**, 97, 379.

[62] Menezes, E.W.; Silva, R.; Cataluña, R.; Ortega, R.J.C.; *Fuel,* **2006**, *85*, 815.

[63] Kaul, S.; Saxena, R.C.; Kumar, A.; Negi, M.S.; Bhatnagar, A.K.; Goyal, H.B.; Gupta, A.K.; *Fuel Processing Technology,* **2007**, *88*, 303.

[64] Kalam, M.A.; Masjuki, H.H.; *Biomass and Bioenergy,* **2002**, *23*, 471.

[65] Kerschbaum, S.; Rinke, G.; *Fuel,* **2004**, *83*, 287.

[66] Muniyappa, P.R.; Brammer, S.C.; Noureddini, H.; *Bioresource Technology,* **1996**, *56*, 19.

[67] Knothe, G.; Steidley, K.R.; *Fuel,* **2005**, *84*, 1059.

[68] Soriano Jr., N. U.; Migo, V. P.; Matsumura, M.; *Fuel*, **2006**, 85, 25.

[69] Demirbas, A.; *Energy Conversion Management,* **2008**, 49, 125.

[70] Canoira, L.; Alcântara, R.; Martinez, M. J. G.; Carrasco, J.; *Biomass and Bioenergy*, **2006**, 30, 76.

[71] Puhan, S.; Vedaraman, N.; Ram, B.V.B.; Sankarnarayanan, G.; Jeychandran, K.; *Biomass and Bioenergy*, **2005**, *28*, 87.

[72] Altiparmak, D.; Keskin, A.; Koca, A.; Güru, M.; *Bioresource Technology,* **2007**, *98*, 241.

[73] Lang, S.; Dalai, A.K.; Bakhshi, N.N.; Reaney, M.J.; Hertz, P.B.; *Bioresource Technology,* **2001**, *80*, 53.

[74] Knothe, G.; Steidley, K.R.; *Energy and Fuels,* **2005**, *19*, 1192.

[75] López, D. E.; Goodwin Jr, J. G.; Bruce, D. A.; Lotero, E.; *Applied Catalysis A: General,* **2005**, 295, 97.

[76] D'Arce, M. A. Regitano, ESALQ/USP, setor de açúcar e álcool, 2005. Disponível em http://www.ciagri.usp.br/users-l/msg00160.html acessado em fevereiro de 2008.

[77] Demirbas, A.; *Energy Policy*, **2007**, 35, 4661.

[78] Frondel, M.; Peters, J.; *Energy Policy*, **2007**, 35,1675.

[79] 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/sislegisconsulta/consultarLegislacao, acessado em fevereiro de **2008**.

[80] EN 14111:2003 – Fat and oil derivatives – Fatty acid Methyl Esters (FAME) – Determination of iodine value, European Committee for Standardization, **2003**.

[81] Freitas, L. S.; Desenvolvimento de procedimentos de extração do óleo de semente de uva e caracterização química dos compostos extraídos. Tese de Doutorado, PPGQ, UFRGS, 190p, maio de **2007.**

[82] Encimar, J. M.; Gonzaléz, J. F.; Rodriguez-Reinares, A.; *Industrial & Engineering Chemistry Research,* **2005**, 44, 5491.

[83] Singh, A.; He, B.; Thompson, J.; Gerpen, J. V.; *Applied Engineering in Agriculture*, **2006**, 22, 597.

[84] Marchetti, J.M.; Miguel, V. U.; Errazu, A. F.; *Renewable and Sustainable Energy Reviews,* **2007**, 11, 1300.

[85] Bouaid, A.; Diaz, Y.; Martinez, M.; Aracil, J.; *Catalysis Today,* **2005**, 106, 193.

[86] Haas, M. J.; McAloon, A. J.; Yee, W. C.; Foglia, T. A.; *Bioresource Technology,* **2006,** 97, 671.

[87] Srivastava, A.; Prasad, R.; *Renewable and Sustainable Energy Reviews,* **2000**, 4, 111.

[88] Schuchardt, U.; Sercheli, R.; Vargas, R. M.; *Journal of the Brazilian Chemical Society*, **1998**, 9, 199.

[89] Fukuda, H.; Kondo, A.; Noda, H. J.; *Journal of Bioscience and Bioengineering,* **2001**, 92, 405.

[90] Bondioli, P.; *Topics in Catalysis,* **2004**, 27, 77.

[91] 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**.

[92] ASTM D 4052 - Density and Relative Density of Liquids by Digital Density Meter. European Committee for Standardization, **2001**.

[93] ASTM D445 - Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (The Calculation of Dynamic Viscosity). European Committee for Standardization, **2001**.

[94] ASTMD 6371 – Cold Filter Plugging Point of Diesel and Heating Fuels. European Committee for Standardization, **2001**.

[95] ASTM D 93 - Flash Point by Pensky-Martens Closed Cup Tester. European Committee for Standardization, **2001**.

[96] Arcoumanis, C.; Bae, C.; Crookes, R.; Kinoshita, E.; *Fuel,* **2008**, 87, 1014.

[97] Agarwal, D.; Kumar, L.; Agarwal, A. K.; *Renewable Energy,* **2008**, 33, 1147**.**

[98] Encimar, J. M.; González, J. F.; Rodríguez-Reinares, A.; *Fuel Processing Technology*, **2007**, 88, 513.

8 ANEXOS

8.1 TABELA COM AS CARACTERÍSTICAS DA ESPECIFICAÇÃO DO B100 (ANP 42)

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS

RESOLUÇÃO ANP Nº 42, DE 24.11.2004 – DOU 9.12.2004 – RET. DOU 19.4.2005

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE	MÉTODO		
			ABNT NBR	ASTM D	EN/ISO
Aspecto	-	LII (1)	-	-	-
Massa específica a 20ºC	kg/m3	Anotar (2)	7148, 14065	1298,4052	-
Viscosidade Cinemática a 40°C,	Mm2/s	Anotar (3)	10441	445	EN ISO 3104
Água e sedimentos, máx. (4)	% volume	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
Destilação; 90% vol. recuperados, 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 14105/106 (8) (9)
Glicerina total, máx.	% massa	0,38	-	6584 (8) (9)	EN 14105 (8) (9)
Monoglicerídeos (6).	% massa	Anotar	-	6584 (8) (9)	EN 14105 (8) (9)
Diglicerídeos (6)	% massa	Anotar		6584 (8) (9)	EN 14105 (8) (9)
Triglicerídeos (6)	% massa	Anotar	-	6584 (8) (9)	EN 14105 (8) (9)
Metanol ou Etanol, máx.	% massa	0,5	-	-	EN 14110 (8)
Índice de Iodo (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-, triglicerídeos, 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 diglicerídeos, triglicerídeos.

8.2 PRODUÇÃO CIENTÍFICA GERADA

8.2.1 TRABALHOS PUBLICADOS

8.2.1.1. Moraes, M.S.A.; Krause, L.C.; 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 & Fuels, 22, 1949, **2008**.

8.2.2 TRABALHOS ENVIADOS PARA PUBLICAÇÃO

8.2.2.1. Michele Espinosa da Cunha; Maria Silvana Aranda Moraes; Candice Schmitt Faccini; Laiza Canielas Krause; Maria Regina Alves Rodrigues, Elina Bastos Caramão, CHARACTERIZATION OF BIODIESEL PRODUCED FROM MIXTURES OF RAW MATERIALS: BEEF TALLOW, CHICKEN OIL AND SOYBEAN OIL, submetido ao Biomass and Bioenergy, maio de 2008.

8.2.2.2. Candice Schmitt Faccini; Michele Espinosa da Cunha; Maria Silvana Aranda Moraes; Laiza Canielas Krause; Márcia Manique, Maria Regina Alves Rodrigues, Elina Bastos Caramão, USE OF ADSORBENTS IN THE BIODIESEL PURIFICATION, submetido ao Energy and Fuels, maio de 2008.

8.2.2.3. Laiza Canielas Krause, Maria Silvana Aranda Moraes; Michele Espinosa da Cunha, Candice Schmitt Faccini, Rosângela Assis Jacques, Suelen Rodrigues Almeida, Maria Regina Alves Rodrigues, Elina Bastos Caramão, BEEF TALLOW BIODIESEL PRODUCED IN A PILOT SCALE, submetido ao Fuel Processing and Technology, maio de 2008.

8.2.2.4. Maria Silvana A. Moraes, Candice Schmitt Faccini, Michele Espinosa da Cunha, Laiza C. Krause, Maria Regina A. Rodrigues, Janaína H. Bortoluzzi, Carin von Mühlen, Cláudia A. Zini, Elina B. Caramão, COMPREHENSIVE TWO DIMENSIONAL GAS CHROMATOGRAPHY AS AN AID IN THE DETERMINATION OF BIODIESEL PERCENTAGE IN DIESEL- BIODIESEL BLENDS, submetido ao Journal of Chromatography A, junho de 2008.

8.2.3 TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS

8.2.3.1 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.

8.2.3.2 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.

8.2.3.3 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 2: Comparação entre diferentes métodos de purificação para o biodiesel de óleo de soja. Faccini, C.S.;Moraes, M.S.A.; Cunha, M.E.; Caramão, E.B.; Manique, M.C.; Oliveira, E.C. Resumo publicado nos anais do Encontro.

8.2.3.4 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 3: Biodiesel produzido com misturas de matérias primas (sebo, óleo de soja e óleo de frango). Cunha, M.E.; Moraes, M.S.A.; Faccini, C.S.; Caramão, E.B. Resumo publicado nos anais do Encontro.

8.2.3.5. 32th ISSC – International Symposium on Capillary Chromatography, Riva del Garda,Itália, 2008, Apresentação do poster Application of Comprehensive Two Dimensional Gas Chromatography (GC×GC) to the Characterization of Beef Tallow Biodiesel and Diesel Mixtures Maria Silvana A. Moraes, Candice Schmitt Faccini, Michele Espinosa da Cunha, Laiza C. Krause, Maria Regina A. Rodrigues, Janaína H. Bortoluzzi, Carin von Mühlen, Cláudia A. Zini, Elina B. Caramão,