

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ  
CENTRO DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM BIOENERGIA

**BLENDAS DE SEBO BOVINO/OLEO DE FRITURA:  
Proposta de produção de éster etílico a partir da reciclagem de resíduos.**

SANDRO MARTINS DE OLIVEIRA  
Orientador: Prof. Dr. Nehemias Curvelo Pereira

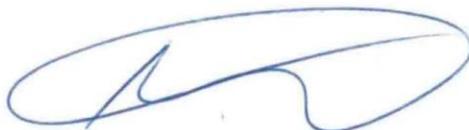
Dissertação de Mestrado submetida à  
Universidade Estadual de Maringá,  
como parte dos requisitos necessários  
à obtenção do Grau de Mestre em  
Bioenergia, área de concentração  
biocombustíveis.

Maringá – Paraná – Brasil  
Fevereiro de 2014

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ**  
**CENTRO DE TECNOLOGIA**  
**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM BIOENERGIA**

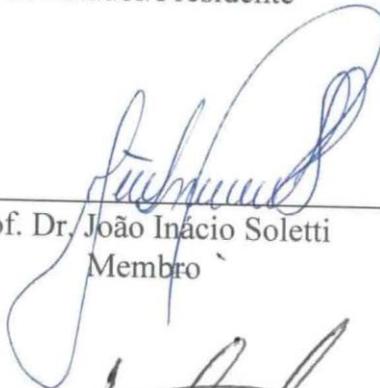
Esta é a versão final da dissertação de Mestrado apresentada por **Sandro Martins de Oliveira** perante a Comissão Julgadora do Curso de Mestrado em Bioenergia em 13 de fevereiro de 2014.

**COMISSÃO JULGADORA**



---

Prof. Dr. Nehemias Curvelo Pereira  
Orientador/Presidente



---

Prof. Dr. João Inácio Soletti  
Membro



---

Prof. Dr. Helton José Alves  
Membro

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)  
(Biblioteca Central - UEM, Maringá, PR, Brasil)

048b Oliveira, Sandro Martins de  
Blenda sebo bovino/óleo de fritura: proposta de produção de éster etílico a partir da reciclagem de resíduos / Sandro Martins de Oliveira. -- Maringá, 2014.  
51 f. : il. color., figs., tabs.  
Orientador: Prof. Dr. Nehemias Curvelo Pereira.  
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Maringá, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Bioenergia, 2014.  
1. Blenda - Sebo bovino/óleo de fritura. 2. Biodiesel - Éster etílico. 3. Biodiesel - Catálise ácida. 4. Transesterificação - Catálise ácida. I. Pereira, Nehemias Curvelo, orient. II. Universidade Estadual de Maringá. Centro de Tecnologia. Departamento de Engenharia Química. Programa de Pós-Graduação em Bioenergia. III. Título.

CDD 21.ed. 665.3

MN-001394

“Um dia você ainda vai olhar pra trás e ver que os problemas eram, na verdade, os degraus que te levaram à vitória. Arrisque. Ninguém é feliz com medo. A maneira como você encara a vida é que faz toda diferença. A vida muda, quando você muda. Nunca se esqueça: quando um capítulo termina, outro começa.”

Caio Fernando de Abreu.

Aos meus pais, João e Joana, e aos meus irmãos, Sidney e Simone, pela força, amor, carinho, apoio, compreensão e principalmente paciência. Amo vocês.

## AGRADECIMENTOS

Antes de tudo gostaria de agradecer a Deus, pelas oportunidades únicas concedidas. Sem sua benção e provação, nenhuma dessas conquistas seriam possíveis.

Aos meus pais. João e Joana, pai e mãe, João do deca e Joana. Únicos. Palavras não seriam o bastante para descrever o quanto sou grato por ser filho de vocês. Deus permitiu com que eu pudesse ter os melhores pais do mundo. Sinto-me simplesmente honrado. Insubstituíveis em minha vida.

Aos meus irmãos, Sidney e Simone ou Ney e Mone, que tanto me apoiaram, que as bênçãos derramadas por Deus possam retribuir cada gesto, cada palavra que vocês disseram para que eu conseguisse seguir em frente e vencer mais essa batalha. Os melhores irmãos do mundo, eu tenho. Amo vocês exageradamente.

Ao professor Nehemias Curvelo Pereira, meus sinceros agradecimentos, não apenas pela orientação firme e segura demonstrada na elaboração deste trabalho, mas também pelo incentivo, confiança e apoio nesses anos de convivência, que tanto contribuíram para o meu crescimento pessoal e profissional.

Aos alunos de iniciação científica Juan Carlos Dalcolle e Lídia Azevedo, pelos conhecimentos transmitidos, pelo auxílio valioso no desenvolvimento deste trabalho, pela paciência, confiança e pela amizade adquirida.

Aos colegas de laboratório Maraísa, Janaina, Rodrigo, Silvio, Douglas, Fabiano e Gredson, funcionários do DEQ e ao professor Dr. Marcelo Fernandes Vieira, pela convivência, ensinamentos e companheirismo durante esses dois anos, com certeza vocês tem grande contribuição para este trabalho.

Em especial, agradeço imensamente aos meus amigos e Familiares sem exceção que, sempre tão preocupados, me incentivaram e me apoiaram com muito carinho.

À Fundação Araucária e ao CNPq, pelo auxílio financeiro.

Enfim, a todas as pessoas que, de alguma forma, contribuíram para a realização deste trabalho.

Obrigado, de coração e alma.

## **BLENDA SEBO BOVINO/OLEO DE FRITURA:**

**Proposta de produção de éster etílico a partir da reciclagem de resíduos.**

**AUTOR: SANDRO MARTINS DE OLIVEIRA**

**ORIENTADOR: PROF. DR. NEHEMIAS CURVELO PEREIRA**

Dissertação de mestrado; Programa de Pós-Graduação em Bioenergia; Universidade Estadual de Maringá; Avenida Colombo, 5790, Bloco D-90, Cep 87020-900 – Maringá – PR, Brasil.

### **Resumo**

O sebo bovino e o óleo de fritura surgem como uma grande alternativa de matérias-primas para produção de biodiesel. Além de possuir baixo custo, o óleo de fritura também auxilia na redução da acidez do sebo. Sendo assim, este trabalho teve como objetivo a formação de blendas para produção de biodiesel pelo processo de transesterificação, visando-se obter ésteres etílicos a partir da reciclagem de resíduos, capazes de serem classificados como biodiesel e de substituir com a mesma eficiência o óleo diesel. As matérias-primas passaram por um tratamento físico e em seguida foi realizada a caracterização físico-química do sebo e do óleo. As blendas foram produzidas variando as misturas de 1 a 24 g/mol totalizando 25 g/mol. As que permaneceram líquidas após 30 min à -5°C seguidas de 24 horas à 25° C foram caracterizadas de acordo com a metodologia para as análises de índice de acidez, teor de umidade, índice de saponificação e massa específica. As blendas foram caracterizadas e submetidas à reação de transesterificação, sendo utilizado o ácido sulfúrico como catalisador. O produto reacional passou pelo rota-evaporador, lavagem, secagem e análise para controle de qualidade, obtendo resultados significativos os quais foram considerados bons e classificados dentro dos padrões. As blendas denominadas 1, 2, 3, 4 e 5 apresentaram resultados dentro dos padrões exigidos pela Agência Nacional do Petróleo, gás Natural e Biocombustíveis, com isso foi realizado a cromatografia à gás para verificar o rendimento de conversão ocorrido em cada reação e, com isso, foi possível perceber, que apenas a blenda número 3 obteve conversão superior a 96%, que é o exigido pela ANP,

classificando-a então, como a melhor mistura para este trabalho. Conclui-se então, a partir dos resultados obtidos, a viabilidade de uso das blendas para a produção de ésteres etílicos, os quais podem ser classificados como biodiesel.

**Palavras-chaves:** éster etílico, biodiesel, blendas, óleo de fritura, sebo bovino.

**BLENDS TALLOW/ COOKING OIL:  
PROPOSAL FOR THE PRODUCTION OF ETHYL ESTERS FROM WASTE  
RECYCLING**

**AUTHOR: SANDRO MARTINS DE OLIVEIRA**

**SUPERVISOR: PROF. DR. NEHEMIAS CURVELO PEREIRA**

Master Dissertation; Bioenergy Pós Graduate Program; State University Of Maringá;  
Colombo Avenue, 5790, BL D-90; CEP: 87020-900 – Maringá – PR, Brazil.

**ABSTRACT**

The beef tallow and cooking oil come as a great alternative raw materials for biodiesel production. In addition to having a low cost, the frying oil also helps to reduce the acidity of sebum. The work aimed to the formation of blends for the production of biodiesel by transesterification process is aiming to achieve a biofuel from waste recycling, able to replace with the same efficiency of diesel oil. The raw materials were subjected to a treatment and then the characterization of oil and tallow was performed. The mixtures were produced by varying the blends from 1 to 24 g / mol, 25g/mol total. the blends remained liquid after 30 m to -5 ° C, followed by 24 hours at 25 ° C were characterized according to the methodology of acidity analysis, moisture content, density and saponification. The blends were characterized and subjected to a transesterification reaction, with sulfuric acid used as catalyst. The reaction product step a rota-evaporator, washing, drying and analysis of quality control, to obtain significant results that were considered good and classified according to the standards. The blends called 1, 2, 3, 4 and 5 showed results within the standards required by the National Agency of Petroleum, Natural Gas and Biofuels, thus the gas chromatography was performed to verify the efficiency of conversion occurring in each reaction and so was possible see that only the number mixture 3 was above 96% conversion, which is required by the ANP, classifying it then as the best combination for this job. It then emerged from the results, the feasibility of use of the blends for the production of ethyl esters which can be classified as biodiesel.

**Keywords:** ethyl esters, biodiesel, blends, cooking oil, tallow beef.

## SUMÁRIO

|  |    |
|--|----|
| 1. INTRODUÇÃO .....  | 1  |
| 2. REVISÃO DA LITERATURA.....  | 4  |
| 2.1. O Biodiesel .....   | 4  |
| 2.2. O Biodiesel no Mundo. ....  | 7  |
| 2.3. O Biodiesel no Brasil. ....   | 7  |
| 2.4. Matérias Primas.....  | 8  |
| 2.5. Sebo de boi .....   | 11 |
| 2.6. Óleo de fritura (cocção). ....  | 12 |
| 2.7. Processos de reação para obtenção de ésteres etílicos. ....               | 13 |
| 3. METODOLOGIA .....   | 16 |
| 3.1. Pré-tratamento da cocção. ....  | 17 |
| 3.2. Pré-tratamento do sebo de boi. ....                                       | 19 |
| 3.3. Caracterização da matéria prima .....                                     | 19 |
| 3.3.1. Cromatografia a gás. ....   | 19 |
| 3.3.2. Umidade. ....   | 21 |
| 3.3.3. Índice de Saponificação.....  | 21 |
| 3.3.4. Índice de Acidez.....   | 23 |
| 3.3.5. Densidade 20 °C.....  | 25 |
| 3.3.6. Preparo das blendas.....  | 25 |
| 3.3.7. Produção do Biodiesel .....   | 26 |
| 3.4. Procedimentos para realização das análises de controle de qualidade. .... | 29 |
| 3.4.1. Cromatografia a gás para determinação dos ésteres. ....                 | 29 |
| 3.4.2. Aspecto.....  | 29 |
| 3.4.3. Índice de acidez .....  | 30 |
| 3.4.4. Massa específica a 20°C .....   | 30 |
| 3.4.5. Viscosidade a 40°C.....   | 30 |
| 3.4.6. Teor de glicerol livre.....   | 31 |
| 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....  | 32 |
| 4.1. Caracterização físico-química das Matérias-primas.....                    | 32 |
| 4.2. Produção e caracterização físico-química das blendas.....                 | 39 |
| 4.2.1. Produção das Blendas e de ésteres etílicos. ....                        | 39 |

|   |    |
|---|----|
| 4.3. Análise para controle de qualidade. .... | 42 |
| 5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES .....               | 46 |
| 6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....            | 48 |

## LISTA DE TABELAS

|   |    |
|---|----|
| Tabela 1- Utilização de matéria-prima por região do País.....                                   | 10 |
| Tabela 2 – Razão molar blenda:catalisador:álcool para reação química. ....                      | 26 |
| Tabela 3– Composição em ácidos graxos do óleo de fritura. ....                                  | 33 |
| Tabela 4– Caracterização mensal do óleo de fritura. ....  | 35 |
| Tabela 5– Caracterização mensal do sebo bovino.....   | 36 |
| Tabela 6– Relação cocção:sebo em cada blenda. ....  | 39 |
| Tabela 7 – Blendas selecionadas para reação química .....                                       | 40 |
| Tabela 8– Caracterização das blendas líquida selecionadas. ....                                 | 41 |
| Tabela 9– Dados das análises para controle de qualidade dos ésteres etílicos<br>produzidos..... | 42 |
| Tabela 10 – Perfil de ácidos graxos das blendas após reação de transesterificação.<br>.....     | 44 |
| Tabela 11 – Rendimento das blendas na produção de ésteres etílicos. ....                        | 44 |

## LISTA DE FIGURAS

|   |    |
|---|----|
| Figura 1– (a) Molécula de ácido graxo; (b) Molécula de triglicérido. .... | 4  |
| Figura 2- Percentual de matéria-prima utilizada no País. ....             | 9  |
| Figura 3 - Processo de transesterificação. ....                           | 15 |
| Figura 4 - Fluxograma procedimento. ....                                  | 16 |
| Figura 5– Óleo de fritura. ....   | 17 |
| Figura 6- Processo de limpeza do óleo residual. ....                      | 17 |
| Figura 7-Aquecimento e filtragem do óleo de fritura. ....                 | 18 |
| Figura 8- Sistema de secagem a vácuo. ....                                | 18 |
| Figura 9- Sebo bovino ....  | 19 |
| Figura 10 - Cromatógrafo para análise de perfil de ácidos graxos ....     | 20 |
| Figura 11– Análise de Teor Umidade. ....                                  | 21 |
| Figura 12 - Índice de Saponificação. ....                                 | 22 |
| Figura 13- Índice de acidez. ....   | 24 |
| Figura 14 - Análise de Densidade. ....                                    | 25 |
| Figura 15-Equipamento para produção de ésteres etílicos. ....             | 26 |
| Figura 16- Recuperação do etanol. ....                                    | 27 |
| Figura 17-Separação de fases e lavagem do produto reacional. ....         | 27 |
| Figura 18-Ésteres etílicos após lavagem. ....                             | 28 |
| Figura 19-Processo de secagem do produto reacional ....                   | 28 |
| Figura 20-Cromatografia do óleo de fritura. ....                          | 34 |
| Figura 21-Cromatografia do sebo bovino ....                               | 34 |
| Figura 22– Variação mensal do índice de acidez da cocção. ....            | 37 |
| Figura 23– Variação mensal do índice de acidez do sebo bovino. ....       | 37 |

|  |    |
|--|----|
| Figura 24– Caracterização mensal do óleo de fritura. ....                    | 38 |
| Figura 25– Caracterização mensal do sebo bovino.....                         | 38 |
| Figura 26- Blendas para seleção após procedimento. ....                      | 40 |
| Figura 27– Blendas líquidas. ....  | 41 |
| Figura 28 – Cromatografia EEB dentro dos padrões ANP para este trabalho..... | 43 |

## NOMECLATURA

|            |  |
|------------|--|
| AG         | Ácido Graxo  |
| ANP        | Agência Nacional do petróleo, gás natural e biocombustíveis              |
| Cocção     | Óleo de fritura  |
| EEB        | Ésteres Etílicos Blenda  |
| IA         | Índice de acidez   |
| IS         | Índice de Saponificação  |
| IU         | Índice de Umidade  |
| PEFF       | Ponto de entupimento de filtro a frio                                    |
| TAG        | Triglicerídeos   |
| $V_s$      | Volume de ácido clorídrico 0,5M gasto na titulação da prova em branco    |
| $v_s$      | Volume de ácido clorídrico 0,5M gasto na titulação da amostra            |
| $P_s$      | Peso da amostra em g.  |
| P.M. Médio | Peso Molecular Médio   |
| $V_a$      | volume (ml) de solução de hidróxido de sódio 0,1 M gasto na titulação    |
| F          | fator da solução de hidróxido de sódio                                   |
| $P_a$      | Massa (g) da amostra   |
| C          | Concentração exata da solução de arsenito de sódio (g.mL <sup>-1</sup> ) |
| $V_2$      | Volume gasto na titulação da amostra em branco (mL)                      |
| $V_1$      | Volume gasto na titulação da amostra de biodiesel (mL)                   |
| m          | Massa total da amostra de biodiesel (g).                                 |

## 1. INTRODUÇÃO

Discussões pelo futuro do planeta vêm conduzindo a busca por tecnologias que tenham uma preocupação no mínimo satisfatória com o meio ambiente, evitando aumentar os danos causados com lançamentos de gases poluentes na atmosfera e degradação de áreas ambientais, visando ainda, a viabilidade econômica em suas gerações e buscando o apoio político necessário para a sua criação.

Atualmente, existe um crescente interesse por fontes alternativas de energia, principalmente por aquelas que contribuam em mitigar as emissões de CO<sub>2</sub>, característica das fontes tradicionais de energia fóssil. Para isso, o uso de biocombustíveis como lenha, carvão vegetal, etanol, e biodiesel são vistos hoje como alternativas viáveis. Eles poluem menos por emitirem menos compostos do que os combustíveis fósseis no processo de combustão dos motores e também porque seu processo de produção tende a ser mais limpo. Entre as alternativas possíveis que podem ser obtidos de biomassa, demonstrou-se que uma das mais viáveis é o Biodiesel.

A vocação brasileira para o biodiesel é inegável. O País possui diversidade de solo e clima, amplas áreas para a expansão da agricultura e grande variedade de matéria prima, que já estão sendo aprimoradas para que forneçam quantidade maior de óleo. Tudo isso sem que seja preciso derrubar uma única árvore ou disputar espaço com a produção de alimentos, polêmica que já atingiu o etanol e agora se repete com o biodiesel. Tornar o País menos dependente do petróleo, substituindo parte do combustível fóssil, gerar renda e emprego em diversas regiões do Brasil e contribuir no combate à poluição atmosférica são missões dos novos biocombustíveis.

Na comparação com o diesel de petróleo, o biodiesel também tem significativas vantagens ambientais. Estudos do National Biodiesel Board (associação que representa a indústria de biodiesel nos Estados Unidos) demonstraram que a queima de biodiesel pode emitir em média 48% menos monóxido de carbono; 47% menos material particulado (que penetra nos pulmões); 67% menos hidrocarbonetos.

A produção e o uso do biodiesel no Brasil propiciam o desenvolvimento de uma fonte energética sustentável. Além da diminuição da dependência do diesel

importado, têm-se outros efeitos indiretos de sua produção e uso, como o incremento a economias locais e regionais, tanto na etapa agrícola como na indústria de bens e serviços. Com a ampliação do mercado, milhares de famílias brasileiras são beneficiadas. A partir da produção, o mercado potencial energético, não só brasileiro, mas mundial, poderá dar sustentação a programas de geração de emprego e renda.

O Brasil aumenta a cada ano sua quantidade de fontes de matérias-primas. Existe um enfoque especial para a produção do biocombustível utilizando o etanol como álcool reagente, uma vez que o país domina a tecnologia de sua produção e sua indústria é consolidada e autossuficiente. Somando a isso, o biodiesel produzido do etanol torna-se completamente renovável, uma vez que este álcool é produzido a partir de cana-de-açúcar e não de fontes minerais como pode ser o metanol.

A produção de óleos a partir de fontes renováveis é mais do que uma alternativa energética; constitui a base para um modelo de desenvolvimento tecnológico e industrial autônomo e autossustentado, baseado em dados concretos da realidade nacional e na integração do homem a uma realidade econômica em harmonia com o meio ambiente. Portanto, o desenvolvimento de novas tecnologias e formas de aproveitamento dos resíduos gerados pelas agroindustriais tem ganhado cada vez mais espaço e se torna uma fonte para redução dos impactos ambientais. Com isso, uma forma de aproveitamento dos resíduos, em especial os gordurosos, é a produção de biocombustíveis.

Dentro da linha de pesquisa existente para viabilizar a oportunidade de aproveitamento de resíduos impactantes ao meio ambiente (gestão de resíduos) se insere algumas matérias-primas supostamente sem valor agregado, que no final poderão contribuir significativamente, para produção. Dentre as fontes de biomassa mais adequadas e disponíveis para a consolidação de programas de energia renovável, a gordura animal tem sido investigada não só pelas suas propriedades, mas também por representarem alternativa para a geração de energia, dando assim um destino a este resíduos que até o momento não se sabia ao certo sua finalidade. O mesmo ocorre com os óleos residuais (cocção). A maior parte dessa matéria-prima que é reutilizada é destinada à produção de sabão, e sua maior parte é destinada a redes de esgotos e rios, contaminando solos e corpos d'água.

Surge então, a ideia de unir os dois produtos para a produção dos ésteres etílicos, pois além de ser reciclada, a cocção também pode ser utilizada para corrigir a acidez do sebo, sem a necessidade de produtos inorgânicos para essa finalidade. Obtendo a mistura em porcentagens certas utilizando etanol como álcool, obteremos um produto dentro dos padrões e exigências do desenvolvimento sustentável.

Com estas premissas e o intuito de aproveitar e reduzir o valor final do produto este estudo visa à utilização de resíduos para obtenção de uma matéria-prima de qualidade com possibilidade de obter um produto capaz de ser classificado como biodiesel.

A produção precisa responder as questões socioambientais e de desenvolvimento sustentável. Cuidados para não degradar o ambiente ou deslocar a produção de alimentos, que dê oportunidade de emprego digno e justo, e seja rentável do ponto de vista econômico-financeiro, são as maiores preocupações quando se trata de biocombustíveis. É preciso não apenas aumentar a produtividade, mas aprimorar as variedades das matérias-primas existentes. Fornecimento de produtos com qualidade.

Tendo matéria-prima na quantidade e abundância que o Brasil possui, o nosso objetivo é desenvolver processos de aproveitamento de subprodutos, para aumentar a eficiência energética por unidade de área e na transformação, de forma a poder reduzir custos e ter, a médio e longo prazo, competitividade na produção do biodiesel em todas as regiões do país.

Este trabalho está dividido em quatro partes sendo a primeira delas, destinada a uma revisão bibliográfica sobre o assunto que cerceiam os objetivos do trabalho. Na segunda dá-se início as práticas laboratoriais, onde serão apresentados os materiais e métodos utilizados nos experimentos realizados. Ainda em função dos experimentos, a terceira parte demonstra os resultados e discussões acerca dos dados fornecidos nos mesmos. Enfim, serão concluídas, na quarta parte, quais as misturas renderam os melhores resultados.

Sendo assim, o trabalho teve como objetivo a formação de blendas para produção de ésteres etílicos pelo processo de transesterificação, visando-se obter um biocombustível a partir da reciclagem de resíduos, com propriedades físico-químicas e capazes de substituir com a mesma eficiência com que o diesel é utilizado.

## 2. REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1. O Biodiesel

Biodiesel é a denominação genérica dada a combustíveis e aditivos de fontes renováveis. Por ser um combustível renovável e biodegradável, Comparado ao óleo diesel derivado de petróleo, o biodiesel pode reduzir em 78% as emissões de gás carbônico, considerando-se a reabsorção pelas plantas. Além disso, reduz em 90% as emissões de fumaça e praticamente elimina as emissões de óxido de enxofre. É importante frisar que o biodiesel pode ser usado em qualquer motor de ciclo diesel, com pouca ou nenhuma necessidade de adaptação (AZEVEDO, 2004).

O biodiesel é um biocombustível formado por ésteres de ácidos graxos, ésteres alquila (metila, etila ou propila) de ácidos carboxílicos de cadeia longa, obtido comumente a partir da reação química de lipídios, óleos ou gorduras, de origem animal ou vegetal, com um álcool na presença de um catalisador, reação conhecida como transesterificação, podendo ser obtido também pelos processos de craqueamento e esterificação (MAGALHÃES, 2010).

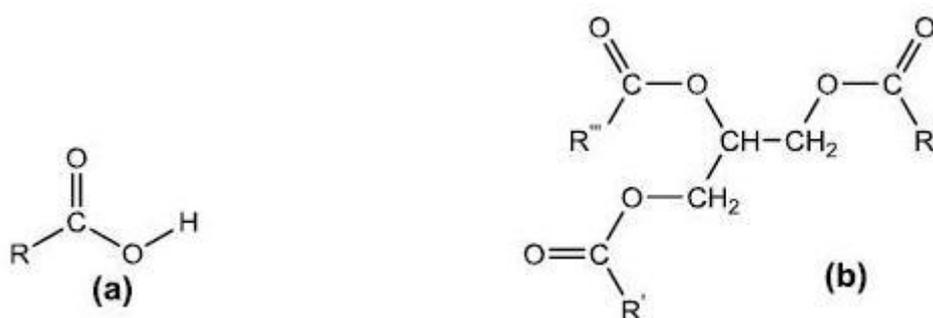


Figura 1– (a) Molécula de ácido graxo; (b) Molécula de triglicerídeo.

Fonte: MAGALHÃES (2010)

A busca por novas fontes de energia surge no contexto de um mundo voltado às questões ambientais e a preocupação em atender as exigências ao desenvolvimento sustentável. A energia renovável é uma importante alternativa ao combustível fóssil para os meios veiculares (LAM, 2010). O biodiesel possui características semelhantes ao óleo diesel, além de ser um combustível de

fontes renováveis, livre de enxofre e que não possui em sua composição compostos aromáticos tóxicos ou cancerígenos. Segundo PIZARRO (2003), o Biodiesel possui a vantagem de baixa emissão de gases do efeito estufa como CO, CO<sub>2</sub>, SO<sub>x</sub>.

Por serem derivados de biomassa (matéria orgânica), o óleo vegetal (tais como soja, mamona, colza (canola), palma, girassol e amendoim, entre outros) animal (que são obtidas do sebo bovino, suíno e de aves) e óleos utilizados em fritura (cocção) estão entre as alternativas de matérias-primas que pode ser utilizada para a produção de energia, o biodiesel e o etanol, juntos formam uma importante alternativa ecologicamente correta para o segmento de combustíveis, sendo assim, denominados de biocombustíveis por serem menos poluentes e renováveis (AZEVEDO, 2004). A questão ambiental constitui a verdadeira força motriz para a produção e consumo dos combustíveis limpos.

Os maiores componentes de óleos vegetais e gordura animal são os triacilgliceróis (TAG: muitas vezes chamados de triglicerídeos). Quimicamente, os TAG são ésteres de ácidos graxos (AG) com glicerol (1,2,3-propanotriol; glicerol é muitas vezes chamado de glicerina). Os TAG de óleos vegetais e gordura animal contêm, tipicamente, diferentes tipos de AG. Assim diferentes AG podem estar ligados à cadeia do glicerol. Os diferentes AG que estão contidos nos TAG revelam o perfil de AG (ou composição em AG) de óleos vegetais e gorduras animais. Como cada AG apresenta propriedades químicas peculiares, o perfil de AG é, provavelmente, o parâmetro de maior influência sobre as propriedades dos óleos vegetais e gorduras animais de onde se originam (Knothe, 2006).

A ideia de aproveitar óleos vegetais como fonte de energia não é nova. Rudolf Diesel, o pai do motor a diesel, propôs a utilização do óleo de amendoim como combustível de um de seus motores há cerca de 100 anos numa exposição em Paris. As características de biodegradabilidade, propriedades lubrificantes, baixos teores de emissões na combustão, dentre outros, fazem com que o biodiesel seja uma alternativa no sentido de reduzir o consumo de combustíveis fósseis (HILL, 2000).

Esse combustível pode ser utilizado para substituição do óleo diesel, em porcentagens adicionadas ao óleo diesel ou integral; nos motores à combustão

dos transportes rodoviários e aquaviários e nos motores utilizados para a geração de energia elétrica, de acordo com a definição para biodiesel adotada na Lei nº 11.097, de 13 de setembro de 2005, que introduziu o biodiesel na matriz energética brasileira (MORAES, 2008).

A utilização do biodiesel, em substituição ao diesel, promove a redução da maioria das emissões causadas por este combustível fóssil. A exceção se dá nos óxidos de nitrogênio, poluente de particular importância por ser um dos precursores do ozônio troposférico. Outra característica importante é a ausência de enxofre no biodiesel, colaborando para a redução das emissões de SO<sub>x</sub> causadas pelo diesel, em particular o diesel brasileiro, cujo teor de enxofre é bastante elevado (SILVA, 2010).

A produção de etil ésteres para sua utilização como biodiesel é um processo que apresenta diversas vantagens em comparação à obtenção de metil ésteres. Do ponto de vista ambiental, os etil ésteres são provenientes de fonte totalmente renovável e independentes do petróleo, o que reduz a emissão de gases do efeito estufa, como CO<sub>2</sub>, e aumenta sua biodegradabilidade. Além disso, os etil ésteres apresentam melhores propriedades físicas, como índice de cetano, ponto de névoa, ponto de congelamento, ponto de fulgor e lubricidade. (BOEHMAN, 2005).

Como em todos os casos, o biodiesel também apresenta suas desvantagens que precisam ser levadas em consideração. Os grandes volumes de glicerina previstos (subproduto) só poderão ter mercado a preços muito inferiores aos atuais; todo o mercado de óleo-químicos poderá ser afetado. Não há uma visão clara sobre os possíveis impactos potenciais desta oferta de glicerina. O preço final para venda nos postos ainda não é viável o que torna menos atrativo para os consumidores.

De uma forma geral, o biocombustível é sim mais benéfico do que o diesel petróleo, e mesmo com suas desvantagens ele ainda consegue superar seu concorrente. O biodiesel tem assumido cada vez mais seu papel de uma alternativa real e viável ao uso de combustíveis fósseis, como o petróleo, cuja prospecção é cada vez mais onerosa.

## 2.2. O Biodiesel no Mundo.

O processo de industrialização do biodiesel foi iniciado na Europa, no início da década de 90; mesmo tendo sido desenvolvido no Brasil, o principal mercado produtor e consumidor de biodiesel em grande escala é a Europa. A Alemanha hoje é a maior produtora de biodiesel da Europa, depois do estabelecimento de um expressivo programa a partir do óleo da canola (Holanda, 2004).

Com a ajuda dos agricultores, eles utilizam a planta para nitrogenar naturalmente o solo exaurido e dessas, fazem a extração do óleo para produção do biocombustível. Depois de produzido, o biodiesel é distribuído de forma pura, isento de qualquer mistura ou aditivação. O país conta com uma rede de postos onde possuem bombas com dois bicos, onde um é para o diesel e outra com selo verde para o biodiesel, que está ganhando a confiança dos consumidores a partir de seu preço mais em conta, cerca de 12% mais barato. Esse menor preço é decorrente da isenção de tributos em toda a cadeia produtiva do biodiesel.

Vários outros países como França, Estados Unidos e Malásia tem demonstrado interesse no biodiesel, seja para produzir, seja para comprar e consumir. O Japão tem demonstrado interesse em importar biodiesel. Alguns países Europeus, onde se incluem os países do norte e do leste, além da Espanha e da Itália, cogitam não somente produzir, mas também importar biodiesel (HOLANDA, 2004).

A questão ambiental constitui a verdadeira força motriz para a produção e consumo dos combustíveis limpos oriundos da biomassa, especialmente o biodiesel.

## 2.3. O Biodiesel no Brasil.

No Brasil, desde a década de XX, o Instituto Nacional de Tecnologia – INT já estudava e testava combustíveis alternativos e renováveis. Na década de 70, a Universidade Federal do Ceará – UFCE desenvolveu pesquisas com o intuito de encontrar fontes alternativas de energia. As experiências acabaram por revelar um novo combustível originário de óleos vegetais e com propriedades semelhantes ao óleo diesel convencional: o biodiesel. Com o envolvimento de outras instituições de pesquisas, da Petrobrás e do ministério da aeronáutica, foi criado o PRODIESEL em 1980. Em 1983 motivado pela alta nos preços do

petróleo, lançou o programa de óleo Vegetal – OVEG, no qual foi testada a utilização de biodiesel e misturas combustíveis e veículos que percorreram mais um milhão de quilômetros (Holanda, 2004).

O programa nacional de biodiesel foi criado para produzir um combustível vegetal mais limpo que o diesel comum, que incentivasse a agricultura familiar, contribuísse para geração de empregos no campo e colocasse o Brasil ainda mais em destaque quando se refere a biocombustíveis.

De acordo com alguns profissionais da área, os possíveis motivos que impedem com que o mercado de biodiesel cresça são: a falta de matéria-prima viável e o alto custo de produção. Para a expansão acelerada do programa, as matérias-primas existentes hoje em mercado não conseguem acompanhar a velocidade da produção do biocombustível, tornando às vezes inviável tanto financeiramente quanto na quantidade de produção, o que acaba por tornar o produto final caro, perdendo então sua atratividade para o consumidor.

Mesmo considerando esses e outros demais empecilhos, os especialistas são unânimes em considerar que o programa de biodiesel vai deslançar muito mais rápido do que o etanol. O pró-alcool demorou quase 30 anos de pesquisas para que fosse realmente reconhecido. Com o etanol as empresas, usinas e até mesmo o governo precisaram desenvolver tecnologias para adaptar os motores ao novo combustível não permitindo que diminua a eficiência. No caso do biodiesel, não será necessário, pois o combustível será usado em motores que já estão adaptados (MAGALHÃES, 2010).

#### 2.4. Matérias Primas

As matérias-primas para a produção do biodiesel são: óleos vegetais, gordura animal, óleos e gorduras residuais. Óleos vegetais e gorduras são basicamente compostos de triglicerídeos, ésteres de glicerol e ácidos graxos. Algumas fontes para extração de óleo vegetal, com potencial para ser utilizado na produção de biodiesel são o soja, a mamona e a macaúba, entre as gorduras animais destaque para o sebo bovino. Os óleos de fritura representam grande potencial de oferta (SILVA, 2010).

Entre as culturas propostas para serem à base do programa biodiesel, todas possuem teor de óleo superior ao da soja, mas, não faltam problemas. O pinhão-manso por não ser originário do Brasil, não possui ainda tecnologia para

exploração, mesmo com estudos em andamento, ainda demorará certo tempo para tirar conclusões sobre sua produtividade.

O girassol apresenta restrição em sua área de plantio e localização, o dendê possui limitações que dificultam seu plantio, pois deve ser localizados e plantados em áreas com até cinco graus acima ou abaixo do equador, não permitindo produção em grande escala. A mamona, o mascote do programa é a menos viável. Começando pelo valor do seu óleo; ele é três vezes maior que o pago pelo biodiesel além de ter suas sementes disputadas pelas indústrias químicas, cosméticas, e farmacêuticas para outras finalidades.

De acordo com o relatório mensal de Dezembro de 2013 segundo a ANP, o óleo de soja tem perdido espaço neste ramo e quem vem ganhando grande destaque é o sebo de boi, Figura 2.

### Novembro / 2013

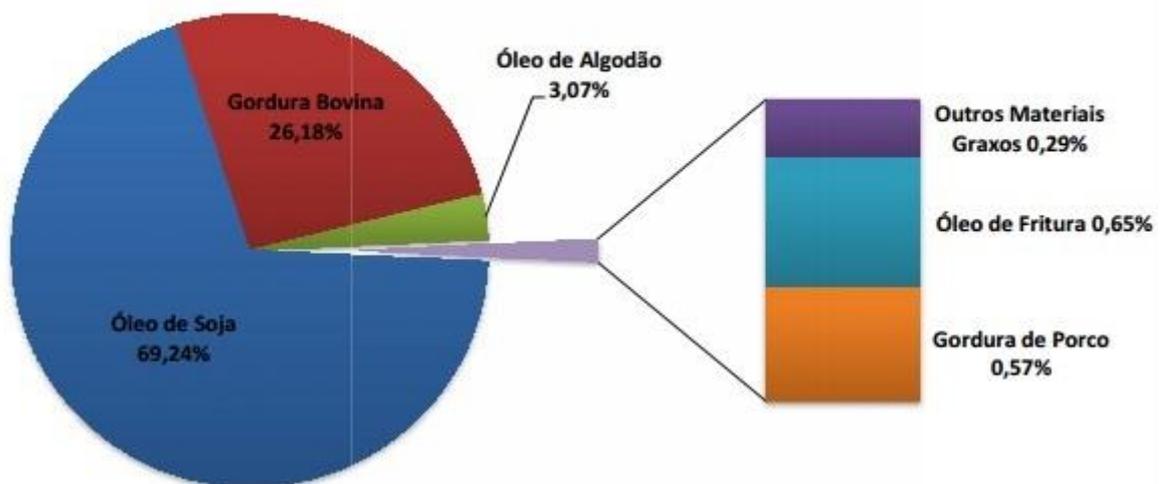


Figura 2- Percentual de matéria-prima utilizada no País.

Fonte: ANP, Dezembro de 2013.

Hoje menos de 70% da produção tem como origem o óleo de soja, bem diferente de aproximadamente 5 anos atrás quando o a matéria-prima era utilizada em quase 90% das produções (ANP, Março de 2013). Um dos problemas da soja é sua baixa produtividade, somente 18% de cada grão pode ser usado para fazer óleo o resto vira farelo para alimentação de animais. Sem contar que em boa parte dos mercados mundiais a soja é vista como matéria-

prima exclusiva para alimentação. Não pode se negar que o óleo de soja é uma matéria-prima viável para o biodiesel, no entanto a briga entre as empresas vem crescendo com o aumento da produção do biodiesel.

As empresas alimentícias acreditam que se aumentar a produção de óleo de soja irá diminuir a porcentagem disponível para produção de alimentos gerando um confronto de finalidades, o que não é bem recebido por especialistas. Por isso a necessidade de uma matéria-prima economicamente e socialmente viável para produção do biocombustível.

A ANP divulga um boletim mensal do biodiesel contendo uma tabela com o percentual das matérias-primas utilizadas para produção de biodiesel por região do país. Em dezembro de 2013, o sebo demonstrou um salto considerável o que pode comprovar a notória queda da utilização da soja. Tabela 1.

Tabela 1- Utilização de matéria-prima por região do País.

| Matéria-Prima         | Região     |          |              |         |            |
|-----------------------|------------|----------|--------------|---------|------------|
|                       | Norte      | Nordeste | Centro-Oeste | Sudeste | Sul        |
| Óleo de Soja          | 79,28<br>% | 59,82%   | 81,37%       | 32,15%  | 67,98<br>% |
| Sebo Bovino           | 18,78<br>% | 8,27%    | 16,04%       | 66,07%  | 29,81<br>% |
| Óleo de Algodão       |            | 31,91%   | 1,38%        | 0,51%   |            |
| Outros Materiais      | 1,93%      |          |              |         | 0,61%      |
| Graxos                |            |          |              |         |            |
| Óleo de Fritura usado |            |          | 1,21%        | 1,51%   | 0,02%      |
| Gordura de Porco      |            |          |              |         | 1,57%      |
| Gordura de Frango     |            |          |              |         | 0,01%      |

Fonte: ANP, Dezembro de 2013.

Com a divulgação desses dados, pela ANP, o que pode-se concluir é que diferentes matérias-primas de qualidade estão ganhando espaço enquanto a soja, a principal fonte de produção está perdendo espaço.

Os principais desafios na produção do biodiesel são: Custos e disponibilidade de matéria-prima de qualidade. O biodiesel precisa ser produzido a um baixo custo e atender as especificações brasileiras e internacionais. Com isso surge a

necessidade de utilizar fontes de triglicerídeos que não concorram com o setor alimentício, podendo vir a diminuir o custo de produção, valorizar oleaginosas não comestíveis, e produzir biodiesel de segunda geração que atenda as especificações (Qian, 2010).

Matérias-primas baratas como óleo residual e gordura animal tem atraído a atenção de produtores de biodiesel. Por essa razão o biodiesel tem se tornado um dos mais importantes biocombustíveis, não apenas devido à produção oriunda de diversos óleos, mas principalmente pela possibilidade de reaproveitamento de resíduos para sua obtenção (Quintella, 2009).

## 2.5. Sebo de boi

O sebo bovino, que há 20 anos era descartado pelos frigoríficos, hoje é uma das alternativas mais viáveis para a fabricação de biodiesel. A soja ainda é a principal matéria-prima, adotada em produção nacional. Mas o sebo já ocupa a segunda posição, segundo a Agência Nacional do Petróleo, Gás e Biocombustíveis (ANP). Em 2011, o Brasil produziu 1,4 milhão de toneladas de sebo, volume que pode ajudar na atual demanda para a mistura com o diesel.

O sebo bovino é constituído de ácidos graxos, principalmente o palmítico, esteárico e oleico (Moura, 2008). É uma excelente matéria-prima para produção de biodiesel, caracterizando-se como um forte aliado para a redução da dependência de energia a partir de fontes não renováveis (ALBA, 2010).

A gordura possui baixo custo e tem nos biocombustíveis um destino apropriado e lucrativo. O sebo é a segunda matéria prima mais utilizada para a produção de biodiesel no Brasil, representando mais de 25% do total produzido no país ficando apenas atrás da soja com aproximadamente 70% da produção. O Sul, segundo maior produtor de biodiesel, produz 67,98% com o óleo de soja e 29,81%, com a gordura bovina. No entanto, o Nordeste é a região que menos aproveita o sebo do boi para produzir biodiesel, com somente 8,27% do total. (ANP, Dezembro de 2013).

Apesar do nome “sebo bovino”, em muitos casos o produto tem como base carcaças bovinas, suínas e aves. Segundo a empresa Ossólíder, fornecedora do produto desta pesquisa, cerca de 95% da matéria-prima é bovina e o restante uma mistura de outros animais.

O processo para obtenção do sebo é baseado no cozimento das carcaças em digestores com o posterior separação da matéria sólida e líquida. Da matéria sólida origina a farinha de osso, altamente proteica e utilizada como complemento para nutrição animal. A matéria líquida é separada em duas fases. Superior, menos densa, que dará origem ao sebo bovino, e a inferior, será destinada a produção de ração (SILVA, 2010).

O Brasil possui grande diversidade de opções para produção de biodiesel, porém, o óleo a partir do sebo bovino pode se transformar no principal produto para a fabricação de biodiesel; trata-se, portanto, de uma alternativa ecologicamente correta, capaz de aumentar a geração de emprego e renda, reduzindo a dependência dos derivados de petróleo.

#### 2.6. Óleo de fritura (cocção).

A utilização de óleos residuais na produção de biodiesel traz vários benefícios, não apenas econômicos, mas relaciona aspectos mais relevantes como o ambiental e o social. Ao estimular a produção com base nos ganhos monetários, têm-se, indiretamente, impactos sociais, como a economia do orçamento público com importação de combustível fóssil, cuja receita pode ser direcionada aos setores básicos, como educação, segurança e saúde. Além disso, possibilita-se a criação de postos de trabalhos nos diversos setores da cadeia produtiva do biocombustível e uma possível fonte de renda a comercialização dos óleos residuais às empresas produtoras de biodiesel.

O emprego de óleos usados para produção de biodiesel transforma esse importante resíduo em matéria-prima, uma vez que representa uma alternativa potencialmente barata e ambientalmente correta, devido à origem renovável do óleo vegetal, além de ter destino nobre, pois não são descartados de maneira incorreta. Embora tenha valor agregado, parte desses óleos é encaminhada a redes de esgoto, lixões, aterros sanitários, solos e cursos d'água, o que gera problemas tanto para a fauna quanto para a flora. Isto quer dizer que, ao analisar os efeitos causados ao meio ambiente, é possível aliar o destino correto do óleo residual à produção de biodiesel, que é consideravelmente menos poluente que o óleo diesel (SILVA, 2010).

O descarte do óleo inadequadamente na natureza, pode causar enchentes nas áreas urbanas, pois causa a impermeabilização do solo. Um litro de óleo

contamina um milhão de litros de água; atrai ratos e baratas, entope instalações hidráulicas domésticas e de esgoto, assim como o óleo saturado obstruem nossa coronárias e artérias prejudicando nosso coração; contamina lençol freático, contamina rios e por consequência contamina a água da estação de tratamento, o que eleva os custos em 40% (ARAUJO, 2010).

O óleo de fritura vem ganhando espaço quando se trata de matéria-prima para produção de biocombustível. De um modo geral, a reciclagem vem se mostrando cada vez mais necessária e vantajosa no setor empresarial, quer seja por razões econômicas quer seja pelas ambientais.

A parte que é reutilizada desse óleo hoje vai para fabricação de sabão, algumas cidades brasileiras estão utilizando o óleo para produzir cola, tinta, massa de vidraceiro entre outras, no entanto a maior porcentagem vai direto para as redes de esgoto sendo considerado crime ambiental esta finalidade (BRASIL, 2010).

Não existe um processo único para determinação do momento em que o óleo utilizado para fritura deve ser descartado; alteração da cor, formação de fumaça e espuma durante a fritura e alterações de aroma e de sabor são algumas das formas para a determinação.

A utilização da cocção como matéria-prima traz um ganho considerável em três setores: tecnológico, econômico e ambiental. O primeiro porque dispensa o processo de extração do óleo, o segundo pelo custo da matéria-prima, pois como se trata de um resíduo seu custo já é estabelecido e baixo, e o terceiro e ultimo por ter um destino final adequado, não poluindo solos e lençóis freáticos e consequentemente, não impactando na biota desses sistemas (SILVA, 2010).

## 2.7. Processos de reação para obtenção de ésteres etílicos.

Os primeiros relatos de produção de biodiesel por transesterificação datam de 1937, desde então, há a disposição um grande número de estudos sobre reações de transesterificação, empregando diferentes matérias-primas. Normalmente a transesterificação dos triacilglicerídeos é realizada em presença de metanol como agente de alcoólise, pois a reação ocorre com maior eficácia na presença desse álcool. Por outro lado, o uso do etanol, apesar das taxas de reação mais lentas (quando comparado ao metanol) torna-se atrativo sob o ponto de vista estratégico e ambiental. O etanol possui características singulares

que são vantajosas para sua utilização na produção de biodiesel no Brasil, pois além da reconhecida capacidade de produção desse insumo no país, o etanol possui baixa toxicidade e é produzido a partir de fontes renováveis, como cana de açúcar (MENEGETTI, 2013).

A transesterificação para a produção de biodiesel ocorre na presença de catalisadores do tipo bases e/ou ácidos, sendo os principais exemplos os hidróxidos e alcóxidos de metais alcalinos e os ácidos sulfúrico, fosfórico, clorídrico e organossulfônicos.

A utilização de catalisadores básicos, como os hidróxidos e metóxidos, requer o emprego de matérias-primas puras, pois se essas possuírem grande teor de ácidos graxos livres, esses reagem com o catalisador, levando à formação de sabões. Essa saponificação, além de causar consumo de catalisador, é inconveniente, pois dá origem à formação de emulsões, fato esse que dificulta a purificação do biodiesel (separação dos ésteres e glicerina) ao final da reação. A presença de água, formada durante a reação ou presente nas matérias-primas, conduz à hidrólise dos ésteres presentes (triacilgliceróis, diacilgliceróis, monoacilgliceróis e monoésteres) conduzindo à formação de ácidos graxos livres e a consequente saponificação desses, como mencionado anteriormente (SUAREZ, 2007).

Como já dito anteriormente, transesterificações podem ser catalisadas tanto por bases quanto por ácidos, contudo, o emprego de catalisadores ácidos geram grandes inconvenientes durante o processo de produção de biodiesel, principalmente, à corrosão dos equipamentos industriais e às baixas taxas de conversão, quando comparadas a sistemas que empregam bases como catalisadores.

Cabe salientar que os ácidos são excelentes catalisadores de esterificação e uma opção no caso de matérias-primas que apresentam alto teor de ácidos livres é o uso combinado das duas classes de catalisadores convencionais. Inicialmente faz-se uma esterificação dos ácidos graxos livres presentes em presença de ácidos, seguida da transesterificação dos triglicerídeos em presença de catalisadores básicos (SUAREZ, 2007).

Outra possibilidade é a utilização de enzimas, tais como as lipases, que podem catalisar a transesterificação de triacilgliceróis. Porém, essas possuem

um custo elevado e as condições adequadas e viáveis, para a condução da alcoólise em nível industrial, das mais diversas fontes de triacilglicerídeos, ainda são objeto de pesquisas.

De fato, o processo de obtenção de biodiesel, por transesterificação, envolve a reação de triacilglicerídeos com alcoóis de cadeias curtas em presença de um catalisador, dando origem a ésteres de ácidos graxos, figura 3.



Figura 3 - Processo de transesterificação.

O biodiesel tem características físico-químicas muito semelhantes às do óleo diesel e, portanto, pode ser usado em motores de combustão interna, de uso veicular ou estacionário (CENBIO, 2007).

### 3. METODOLOGIA

A produção de ésteres etílicos analisados deverá ser feitas de acordo com as análises exigidas pela ANP. A produção das blendas foi feita de maneira a minimizar as necessidades de tratamento químicas para redução de acidez do sebo permitindo então a formação de uma matéria-prima de baixo valor agregado e com grande potencial de produção de biodiesel.

A primeira etapa de análises foi realizada com o intuito de descobrir as características de cada matéria-prima. Para isso, esse processo foi realizado mensalmente durante dose meses, para que fosse possível acompanhar possíveis alterações caso ocorressem. A determinação das propriedades físico-químicas é de fundamentais importâncias para possibilitar à caracterização de forma eficiente as misturas produzidas.

Conforme fluxograma abaixo, figura 4, o processo de produção de ésteres etílicos foi composto das seguintes etapas: preparação da matéria-prima, caracterização, reação de transesterificação, separação de fases, lavagem do biodiesel, secagem e análise para controle de qualidade desse combustível renovável.

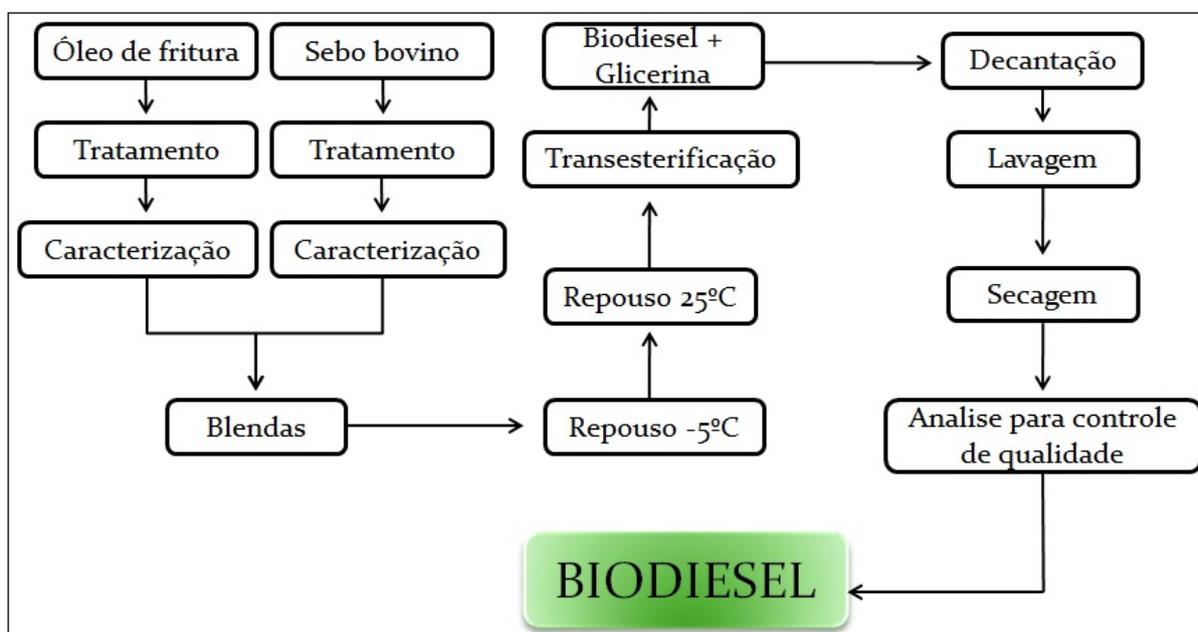


Figura 4 - Fluxograma procedimento

### 3.1. Pré-tratamento da cocção.

As amostras de óleo residual, figura 5, foram cedidas pelo restaurante universitário da Universidade Estadual de Maringá, localizada em Maringá – Paraná.



Figura 5– Óleo de fritura.

As mesmas foram filtradas utilizando um sistema de pré-filtragem para reter as partículas maiores, e em seguida filtradas novamente, agora para reter as micropartículas, conforme figura 6. Os resíduos insolúveis foram descartado e levado para associação de coleta seletiva para o destino final adequado, e o óleo líquido puro foi destinado para próxima etapa.

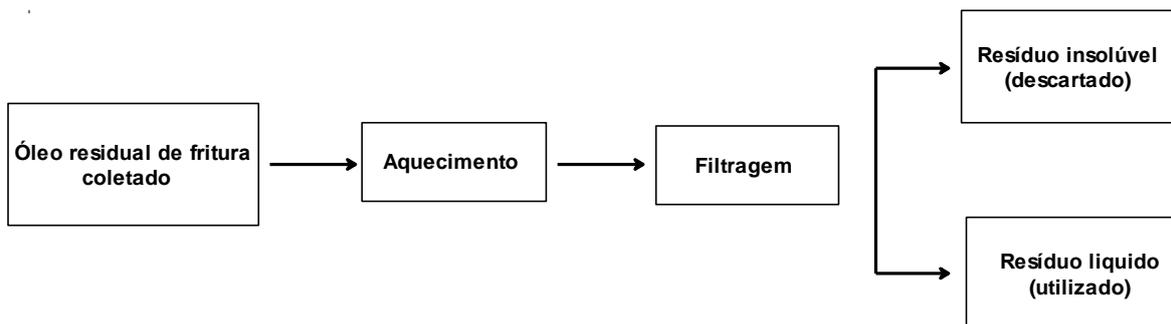


Figura 6- Processo de limpeza do óleo residual

O óleo de fritura foi aquecido em chapa aquecedora até obter uma aparência límpida isenta de emulsões, em seguida filtrada em palha de aço, para remoção das partículas grandes e em um filtro de tecido para remoção das partículas menos que

não foram obstruídas na filtragem anterior, obtendo a matéria-prima limpa, conforme apresenta a figura 7.



Figura 7-Aquecimento e filtragem do óleo de fritura.

Após a filtragem foi misturado em um único recipiente, para a homogeneização da matéria-prima para que fosse possível obter as mesmas características físico-químicas para as determinações da próxima etapa: secagem e caracterização.

Para a secagem coleta-se uma amostra a qual será determinada em seguida a umidade. Este material foi seco em um sistema montado com um Kitassato sobre uma chapa aquecedora acoplado a uma bomba á vácuo, como mostra o exemplo na figura 8.



Figura 8- Sistema de secagem a vácuo.

### 3.2. Pré-tratamento do sebo de boi.

O sebo bovino, figura 9, doado pela Graxaria Osso Líder, localizada em Nova Esperança – Paraná, foi aquecido (100 mL) e dissolvido em éter de petróleo (30 mL). A solução foi filtrada em palha de aço para remoção do material sólido (como restante de ossos e sujeiras) e o solvente destilado em rotavapor a 80°C sob vácuo (-700 mmHg).



Figura 9- Sebo bovino

### 3.3. Caracterização da matéria prima

#### 3.3.1. Cromatografia a gás.

A cromatografia foi realizada em um cromatógrafo marca Thermo Scientific, modelo Trace GC Ultra, Figura 10, Com uma coluna da marca SGE Analytical Science, modelo BPX 70.



Figura 10 - Cromatógrafo para análise de perfil de ácidos graxos

#### 3.3.1.1. Procedimento de preparo da amostra.

Este método refere-se à preparação de ésteres de ácidos graxos de óleos e gorduras que serão avaliados por meio de cromatografia em fase gasosa. A metodologia é rápida e adequada à preparação dos ésteres mais voláteis, pois a reação ocorre a frio.

Para o preparo da amostra foi utilizado:

- n-hexano grau cromatográfico;
- NaOH 0,5M;
- solução esterificante;  
pesou-se 10g de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  e adicionar 300mL de metanol seguido de 15 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , adicionado em pequenas porções com agitação.
- solução saturada de NaCl.

#### ➤ Procedimento realizado

Pesou-se entre 30 e 100mg do óleo ou gordura em tubo de centrifuga de 30 mL com tampa. Foi adicionado 3mL de n-hexano para solubilizar a amostra (ou de 2 a 5 mL da solução de padrão interno) em seguida adicionou-se 4mL de solução 0,5 M de NaOH. Os tubos de ensaio foram fechados, agitados por 30 min e aquecidos em banho de água com temperatura entre  $65^\circ$  e  $70^\circ$  até que dissolvesse os glóbulos de gordura e a solução ficasse transparente (3-5min). Os tubos foram esfriado rapidamente sob água corrente. 5 mL da solução esterificante foram adicionadas e tampadas novamente sendo agitadas por mais 30 minutos e levadas a banho de água até dissolverem os glóbulos de gordura. Em seguida os tubos foram novamente esfriados em água corrente o mais rápido possível e então, foi adicionado 4mL de solução saturada de NaCl agitando vigorosamente por 30 segundos. 3mL de n-hexano foi adicionado e agitados por mais 30 segundos e levados a geladeira onde permaneceram em repouso por aproximadamente 1 – 1,5 horas. O sobrenadante foi usado para injetar no cromatógrafo.

Em um vial, acrescentar 0,4mL de padrão interno dissolvido em iso-octano (1,3 mg/mL), evaporando-se o solvente com nitrogênio. Caso não seja injetado imediatamente no cromatógrafo, é aconselhável colocar o sobrenadante dentro de frasco bem fechado e guardar em freezer até o uso.

### 3.3.2. Umidade.

O Teor de umidade foi realizado no departamento de engenharia química da Universidade Estadual de Maringá, Maringá-Pr, em aparelho Volumetric Karl Fisher marca Orion, modelo AF8, conforme apresentado na Figura 11 (sem necessidade de preparo da amostra).



Figura 11– Análise de Teor Umidade.

### 3.3.3. Índice de Saponificação

O índice de saponificação, de acordo com a norma AOCS Cd 3-52, é definido como a massa em mg de hidróxido de potássio necessária para saponificar totalmente 1g de óleo ou de gordura. O valor obtido indica indiretamente a quantidade em peso de ácidos graxos, obtidos após a saponificação, pois é inversamente proporcional ao peso molecular médio dos ácidos graxos dos glicerídeos presentes.

Um equivalente químico de triglicerídeo corresponde a três equivalentes de KOH (P.M.= 56) onde, o peso molecular médio do triglicerídeo é calculado pela equação 1.

$$P. M. \text{ M\u00e9dio} = \frac{3 \cdot 56 \cdot 1000}{I.S.} = \frac{168000}{I.S.} \quad (1)$$

O \u00f3leo \u00e9 saponificado por meio de uma solu\u00e7\u00e3o alco\u00f3lica de hidr\u00f3xido de pot\u00e1ssio 0,5 M. O excesso de \u00e1lcali n\u00e3o utilizado para a saponifica\u00e7\u00e3o \u00e9 neutralizado por meio de uma solu\u00e7\u00e3o de \u00e1cido clor\u00eddrico 0,5 M. A diferen\u00e7a entre a prova em branco e o problema nos d\u00e1 a quantidade de hidr\u00f3xido de pot\u00e1ssio utilizado na saponifica\u00e7\u00e3o do \u00f3leo.

#### Procedimento:

Num erlenmeyer de 250 mL, colocou-se uma al\u00edquota de  $\pm 2$ g de \u00f3leo. Com aux\u00edlio de uma bureta, adicionou-se 25 mL de solu\u00e7\u00e3o alco\u00f3lica de hidr\u00f3xido de pot\u00e1ssio 0,5M. O erlenmeyer foi adaptado em condensador de refluxo e colocado em banho de \u00e1gua e aquecido at\u00e9 atingir fervura mantendo ent\u00e3o durante 30 minutos, agitando em pequenos intervalos de 5 minutos aproximadamente, conforme figura 12.



Figura 12 - \u00cdndice de Saponifica\u00e7\u00e3o.

O erlenmeyer foi levemente resfriado e adicionado 2 gotas do indicador fenolftale\u00edna. Titulou-se a quente o excesso de pot\u00e1ssio com \u00e1cido clor\u00eddrico 0,5M at\u00e9 que a colora\u00e7\u00e3o r\u00f3sea desaparecesse. Foi efetuada paralelamente uma titula\u00e7\u00e3o

em branco nas mesmas condições, mas sem a presença do óleo. A diferença entre os volume de mL de ácido clorídrico gastos nas duas titulações é equivalente à quantidade de hidróxido de potássio gasto na saponificação. O cálculo do índice de saponificação do óleo é feito a partir da equação 2.

Cálculos:

$$I. S. = \frac{(V_s - v_s) * 28}{P_s} \quad (2)$$

Onde:

$V_s$  = volume de ácido clorídrico 0,5M gasto na titulação da prova em branco

$v_s$  = volume de ácido clorídrico 0,5M gasto na titulação da amostra

$P_s$  = peso da amostra em g.

28 = mg de KOH neutralizados por 1 mL de HCl 0,5M

#### 3.3.4. Índice de Acidez

A determinação da acidez pode fornecer um dado importante na avaliação do estado de conservação do óleo. Um processo de decomposição, seja por hidrólise, oxidação ou fermentação, altera quase sempre a concentração dos íons hidrogênio. A decomposição dos triglicerídeos é acelerada por aquecimento e pela luz, sendo a rancidez quase sempre acompanhada pela formação de ácidos graxos livres. Estes são frequentemente expressos em termos de índice de acidez, podendo sê-lo também em mL de solução normal por cento ou em g do componente ácido principal. Os regulamentos técnicos costumam adotar esta última forma de expressão da acidez. O índice de acidez é definido como o número de mg de hidróxido de potássio necessário para neutralizar um grama da amostra. O método é aplicável a óleos brutos e refinados, vegetais e animais, e gorduras animais. Os métodos que avaliam a acidez titulável resumem-se em titular, com soluções de álcali-padrão, a acidez do produto ou soluções aquosas/alcoólicas do produto, assim como os ácidos graxos obtidos dos lipídios.

Procedimento:

As amostras devem estar bem homogêneas e completamente líquidas. Foram pesado 2 g da amostra em frasco erlenmeyer de 125 mL. Adicionou-se 25 mL de solução de éter-álcool (2:1) neutra. Duas gotas do indicador fenolftaleína foram adicionadas para que fosse possível ser realizada a titulação com solução de hidróxido de sódio 0,1 M até o aparecimento da coloração rósea, a qual deveria persistir por pelo menos 30 segundos, conforme figura 13.

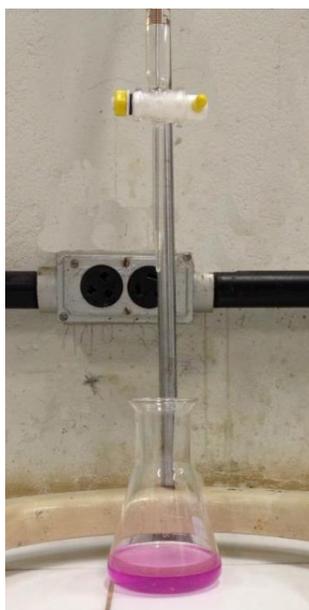


Figura 13- Índice de acidez.

O índice de acidez em mg de KOH/g de óleo é calculado segundo a Equação 3 e em % m/m de ácido oleico pela Equação 4.

$$\text{I.A. (mg KOH/g óleo)} = \frac{V_a * F * 5,61}{P_a} \quad (3)$$

$$\text{I.A.A.O. \%} = \frac{V_a * F * 2,82}{P_a} \quad (4)$$

Neste caso, utilizou-se a solução de hidróxido de sódio 0,01M, pois assim foi possível obter melhores resultados quanto à análise. Sendo assim é necessária a correção das equações 3 e 4 obtendo-se novas equações, 5 e 6 respectivamente, passando a ficar:

$$\text{I.A. (mg KOH/g óleo)} = \frac{V_a * F * 0,561}{P_a} \quad (5)$$

$$\text{I.A.A.O.}\% = \frac{V_a \cdot F \cdot 0,00282}{P_a} \quad (6)$$

Onde:

$V_a$  = volume<sup>o</sup> de ml de solução de hidróxido de sódio 0,1 M gasto na titulação

F = fator de correção da solução de hidróxido de sódio

$P_a$  = massa em g da amostra

### 3.3.5. Densidade à 20 °C

O objetivo da análise é determinar a densidade do óleo proveniente da matéria-prima escolhida para a produção do biocombustível, que no caso é o sebo bovino e o óleo de cocção.

A determinação da densidade foi analisada no departamento de física da Universidade Estadual de Maringá, Maringá-Pr. Foi utilizado um densímetro, marca Anton Paar, modelo DMA 5000, figura 14.



Figura 14 - Análise de Densidade.

### 3.3.6. Preparo das blendas

As blendas foram em tubos de ensaio foram adicionados sebo e cocção em diferentes quantidades variando de 1g a 24g de acordo com que a soma da mistura conte-se 25g/mol. Em seguida as misturas foram permaneceram em repouso por 30 min no congelador sob temperatura de -5°C seguido de depois 24h em temperatura ambiente, já definida como 25°C. Após esse procedimento, verificaram-se quais as

blendas que permaneceram em estado líquido, para que assim pudesse ser realizado o processo de reação.

### 3.3.7. Produção do Biodiesel

A reação de transesterificação foi realizada em um balão de 1000 mL com 3 bocas equipado com um agitador, um condensador de refluxo e um termômetro. O balão foi imerso em banho de óleo com temperatura constante. As reações foram realizadas a 78°C e 350 rpm em duplicata, figura 15.

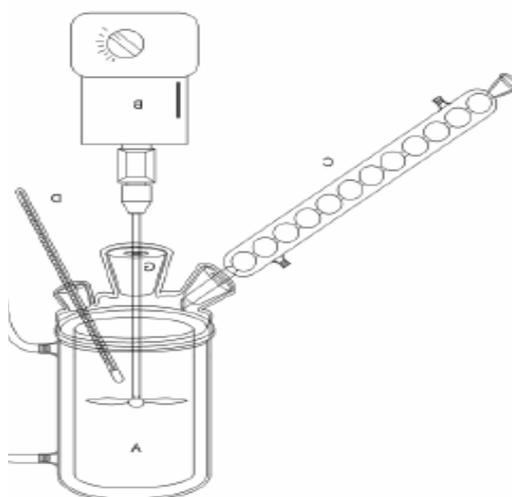


Figura 15-Equipamento para produção de ésteres etílicos.

Inicialmente, o  $H_2SO_4$  e o EtOH, o qual foi doado pela Usina Santa Teresinha, unidade de Tapejara, foram misturados no balão de acordo com as razões molares mostradas na tabela 2. A agitação foi iniciada e a solução aquecida até o refluxo (78°C). A blenda (100 g) foi pré-aquecido a 70°C e adicionado ao reator. O tempo de reação foi cronometrado a partir do reinício do refluxo (78°C) e a reação foi acompanhada por 8h de acordo com o método realizado por ABREU (2012).

Tabela 2 – Razão molar blenda:catalisador:álcool para reação química.

| Experimento | Blenda (mol%) | Etanol (mol%) | $H_2SO_4$ (mol%) | Blenda:Etanol: $H_2SO_4$ (razão molar) |
|-------------|---------------|---------------|------------------|--|
| 1           | 2,7           | 96,1          | 1,2              | 1:36:0,46                              |

Após o fim da reação, a mistura é transferida para um balão de fundo redondo de 1000 mL e colocado em um rotaevaporador, conforme figura 16, para recuperar o álcool em excesso deixando apenas o produto reagido.



Figura 16- Recuperação do etanol.

O produto ao ser retirado do rotaevaporador foi mantido em repouso em um funil de decantação de fases, onde foram separadas ambas as fases formadas, glicerina e ésteres, para que fosse realizado a lavagem, figura 17.



Figura 17-Separação de fases e lavagem do produto reacional.

A glicerina é retirada, e os ésteres etílicos foram submetidos à lavagem no próprio funil de decantação com água destilada a 90°C, na razão 1:5 de água para o produto reacional. O funil foi agitado simulando a lavagem para a retirada de impurezas (álcool não reagido, catalisador e sabões formados durante a reação) por parte da água. Após repouso, a água por ser a fase mais densa ficará na parte inferior e o biodiesel na parte superior permitindo que fossem separadas a partir da decantação, e assim, a água impura foi removida e posteriormente descartada deixando somente os ésteres etílicos formado na transesterificação, figura 18.



Figura 18-Ésteres etílicos após lavagem.

Terminada a lavagem, o produto reacional foi submetido ao processo de secagem em estufa a 105°C por 3 horas, onde foi removidas possíveis gotículas de água que tenham permanecido em contato com o produto, figura 19. Em seguida, iniciaram-se as análises para controle de qualidade.



Figura 19-Processo de secagem do produto reacional

### 3.4. Procedimentos para realização das análises de controle de qualidade.

#### 3.4.1. Cromatografia a gás para determinação dos ésteres.

A cromatografia neste caso refere-se à preparação ésteres etílicos de ácidos graxos a partir dos esteres de ácidos graxos e glicerol de óleos e gorduras por reação de transesterificação, em meio básico e a frio.

##### Procedimento:

Pesou-se entre 30 e 10mg do óleo ou gordura em tubo de centrífuga de 30mL com tampa. Foi adicionado 3mL de n-hexano para solubilizar a amostra (ou de 2 a 5mL da solução de padrão interno) em seguida adicionou-se 4mL de solução 0,5M de NaOH. Os tubos de ensaio foram fechados, agitados por 30 mim e aquecidos em banho de água com temperatura entre 65° e 70° até dissolver os glóbulos de gordura e a solução ficar transparente (3-5min). Os tubos foram esfriado rapidamente sob água corrente. 5mL da solução esterificante foram adicionadas e tampadas novamente sendo agitadas por mais 30 minutos e levadas a banho de água até dissolverem os glóbulos de gordura. Após o resfriamento água corrente o mais rápido possível foi adicionado 4mL de solução saturada de NaCl agitado vigorosamente por 30 segundos adicionados 3mL de n-hexano agitados novamente por 30 segundos em agitador e levados a geladeira onde permaneceram em repouso por aproximadamente 1 – 1,5 horas. Em um balão de 10 mL foi pesado cerca de 20 mg da amostra extraída do sobrenadante, o que corresponde a aproximadamente 40 µL (2 gotas), cuidando para que não deixasse cair na boca do balão. Em seguida foi completado o volume com o solvente iso-octano. Em um vial, foi acrescentado 0,4mL de padrão interno dissolvido em iso-octano (1,3 mg/mL), evaporando-se o solvente com nitrogênio e 1 mL da amostra contida no balão de 10 mL, assim as amostras estavam prontas para serem injetadas em cromatógrafo.

#### 3.4.2. Aspecto.

Segundo a resolução ANP n° 7 o biodiesel deve apresentar-se límpido e isento de impurezas. Sendo assim, o procedimento a ser utilizado deve

classificar visualmente cada biodiesel produzido, por sua limpidez e a presença ou não de impurezas.

#### 3.4.3. Índice de acidez

Para determinação do índice de acidez pesar aproximadamente 2,5 g da amostra de biodiesel, adicionou-se 50 mL de uma mistura éter etílico com álcool etílico (2:1) para solubilizar o biodiesel, e acrescentado três gotas de fenolftaleína 1% e titular a mistura com uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) 0,1N previamente padronizada.

O volume gasto de base deve ser anotado, e calculado o índice de acidez conforme a equação 7.

$$\text{Índice de acidez (MG KOH/g)} = \frac{V.N.f.56,1}{g} \quad (7)$$

Onde:

V: Volume de NaOH gasto na titulação (mL)

N: Normalidade da solução de NaOH

f: fator de correção da concentração da solução de NaOH

g: massa da amostra de biodiesel em gramas

#### 3.4.4. Massa específica a 20°C

Conforme descrito anteriormente esta análise consiste em avaliar se a densidade do produto obtido após a reação está dentro dos padrões exigidos pela ANP.

A determinação da densidade foi analisada no departamento de física da Universidade Estadual de Maringá, Maringá-Pr. Foi utilizado um densímetro, marca Anton Paar, modelo DMA 5000.

#### 3.4.5. Viscosidade a 40°C

A viscosidade foi determinada utilizando-se um reômetro digital da marca Brookfield modelo DV-III com spindle SC4-18 com velocidades rotacionais entre 10 e 220 rpm.

### 3.4.6. Teor de glicerol livre.

O procedimento experimental consiste em pesar, em balança analítica, aproximadamente 3g de amostra. A mesma foi colocada em um funil de separação onde foi adicionado 20mL de água destilada e 0,5mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1:4). Agitou-se a mistura para deixar em repouso para a separação de fases. A fase mais densa foi retirada e colocada em um erlenmeyer de 250 mL e adicionado 50 ml de solução de periodato de sódio 5,5 g/L e agitado para homogeneização. Em seguida realizou-se a titulação com arsenito de sódio 0,1 mol/L até que a coloração se tornasse um pouco mais clara. Adiciona-se então algumas gotas de amido e prosseguiu-se com a titulação até que a solução tornou-se incolor. O mesmo procedimento foi realizado com uma amostra em branco. O percentual mássico de glicerol é calculado de acordo com a equação 10.

$$\%_{\text{glicerol}} = \frac{0,059077 C (V_2 - V_1)}{m} * 100 \quad (10)$$

Onde:

C: Concentração exata da solução de arsenito de sódio (g.mL<sup>-1</sup>),

V<sub>2</sub>: Volume gasto na titulação da amostra em branco (mL),

V<sub>1</sub>: Volume gasto na titulação da amostra de biodiesel (mL),

m: Massa total da amostra de biodiesel (g).

#### 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Este trabalho baseou-se na produção de blendas a partir da reciclagem de óleo de fritura e sebo bovino procurando atingir o objetivo de produzir ésteres etílicos capazes de serem classificados como biodiesel que seja economicamente viável e que consiga ter a mesma eficiência do diesel, acarretando renda e empregos diretos e indiretos para a população, gerando desenvolvimento e contribuindo para a qualidade de vida.

Para satisfazer às necessidades em biodiesel, no Brasil, é necessário o aumento do número da capacidade produtiva, sendo que, em diversos povoados do país precisam-se de processos autossustentáveis que gerem energia e eletricidade para seu desenvolvimento.

O álcool utilizado na obtenção do produto reacional foi o etanol, pois é proveniente de matéria-prima renovável o que o produz menos poluente, além de vantagens práticas e econômicas. Em tempos de preocupação com o meio ambiente, parece contraditório utilizar uma substância poluente para produzir um biocombustível.

Neste projeto, a ideia foi à produção de ésteres etílica, com base no etanol de cana-de-açúcar, para a obtenção de um combustível 100% renovável, 100% verde e 100% nacional.

Com a grande variedade de matéria prima, vem também a necessidade em descobrir qual delas é a mais rentável para a produção. O estudo foi feito desde a caracterização do sebo e do óleo residual, onde descobrimos suas características físico-químicas, até a conclusão da produção dos ésteres, onde obtivemos os resultados de quão vantajoso é a utilização dessas matérias juntas para a produção do biocombustível.

##### 4.1. Caracterização físico-química das matérias-primas.

Os valores encontrados foram utilizados para formar as blendas, as quais seriam posteriormente classificadas para produção de ésteres etílicos, dessa maneira, verificaram-se cada propriedades listadas como seguem.

Inicialmente foi realizada a cromatografia em fase gasosa para identificar os ácidos graxos presentes, obtendo resultados de acordo com a Tabela 3 e Figuras 20

e 21. De acordo com a análise realizada, as matérias-primas apresentam como ácidos graxos predominantes no óleo e no sebo respectivamente, Ácido Linoleico (C18:2n6c) e Ácido Oleico (C18:1n9c).

Tabela 3– Composição em ácidos graxos do óleo de fritura.

| CROMATOGRÁFIA EM FASE GASOSA |      |                            |      |
|------------------------------|------|----------------------------|------|
| ÓLEO DE FRITURA              |      | SEBO BOVINO                |      |
| <i>Ácido graxo</i>           | %    | <i>Ácido graxo</i>         | %    |
| Ácido Mirístico (C14:0)      | 0,4  | Ácido Mirístico (C14:0)    | 1,4  |
| Ácido Palmítico (C16:0)      | 11,6 | Ácido Palmítico (C16:0)    | 21,1 |
| Ácido Palmitoléico (C16:1)   | 0,6  | Ácido Palmitoléico (C16:1) | 5,5  |
| Ácido Esteárico (C18:0)      | 3,6  | Ácido Esteárico (C18:0)    | 26,3 |
| Ácido Oleico (C18:1n9c)      | 22,4 | Ácido Oleico (C18:1n9c)    | 42,2 |
| Ácido Linoleico (C18:2n6c)   | 51,9 | Ácido Linoleico (C18:2n6c) | 2,3  |
| Ácido Linolênico (C18:3n3)   | 8,7  |                            |      |
| Ácido Erúcido (C22:1n9)      | 0,8  |                            |      |

Conforme apresentado nesses resultados e de acordo com apresentado por ALBA (2010), percebe-se uma alta concentração dos óleos oleico e linoleico, representando aproximadamente 60% do total dos principais ácidos graxos identificados.

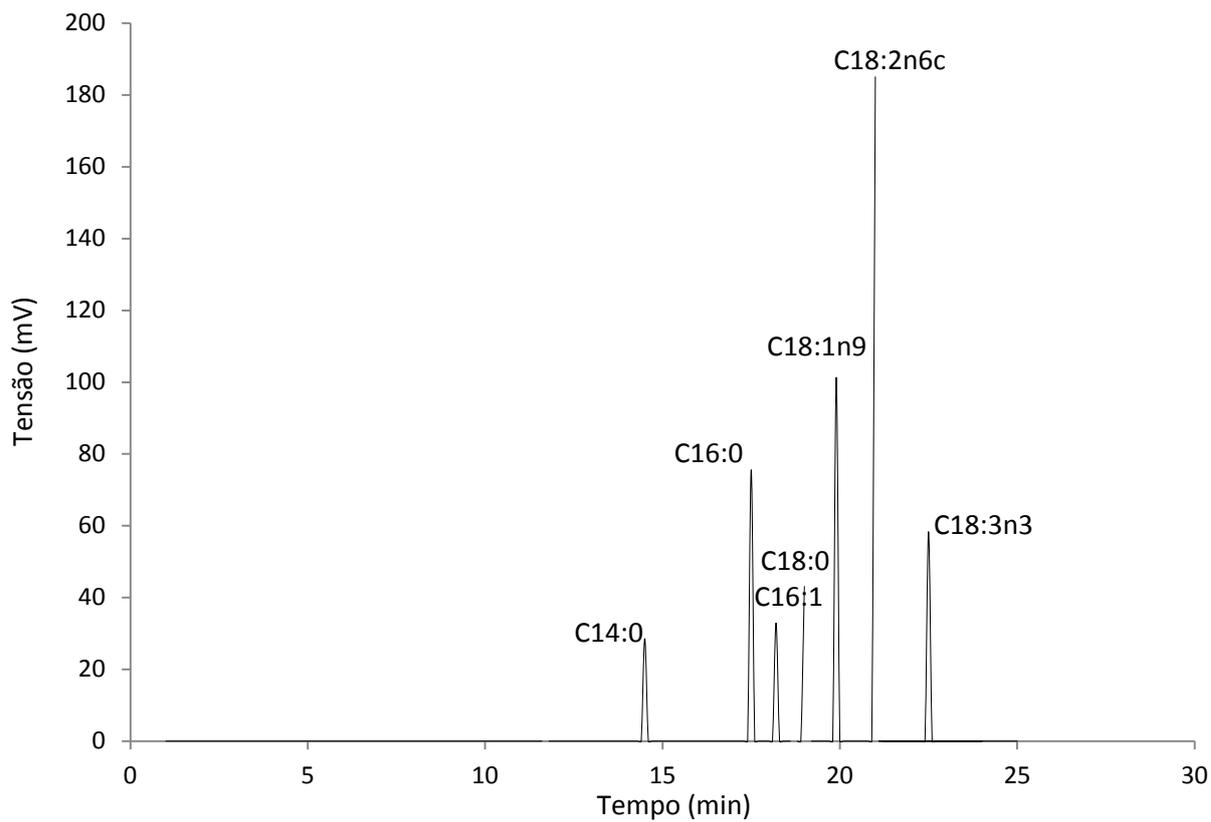


Figura 20-Cromatografia do óleo de fritura

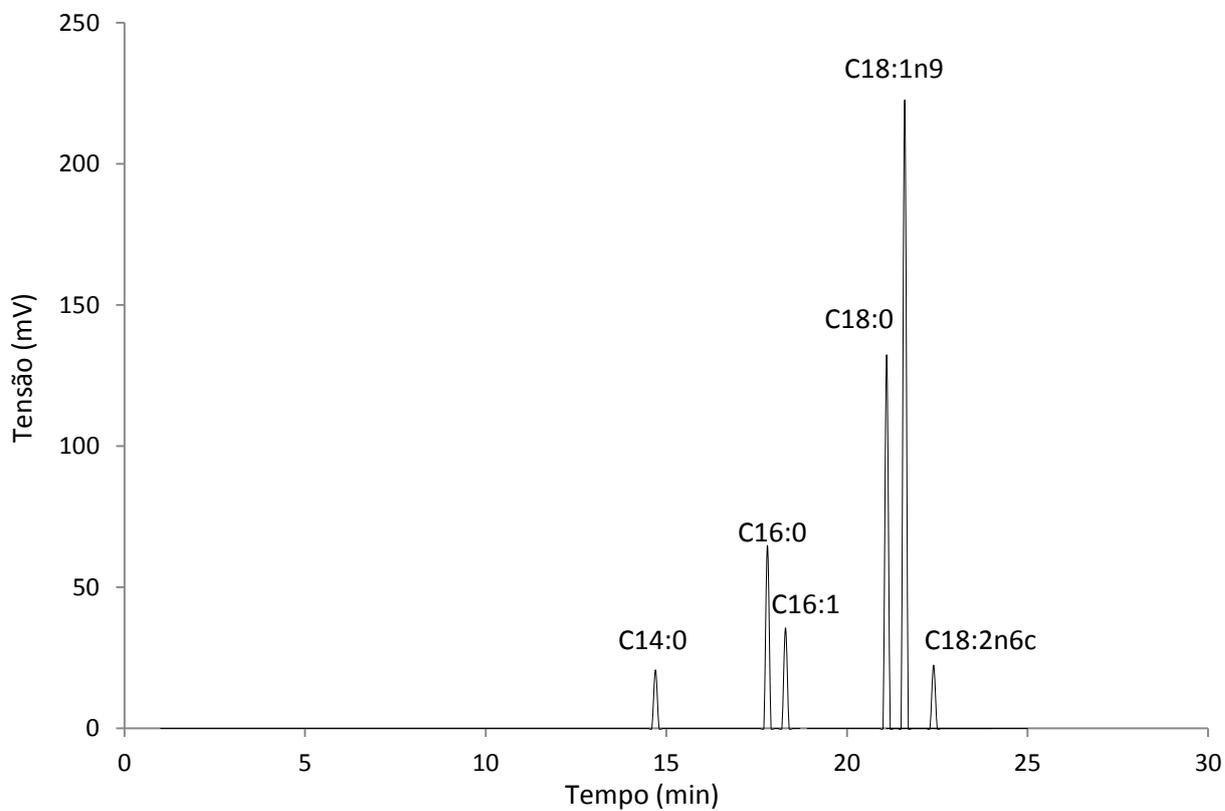


Figura 21-Cromatografia do sebo bovino

O acompanhamento mensal da caracterização das matérias-primas foi realizado durante 12 meses em intervalos de 15 dias. De acordo com apresentado na tabela 4 os resultados ilustram que o índice de acidez e o teor de umidade no óleo de fritura estão abaixo do limite considerado aceitável para produção de biodiesel (2 mg KOH/g óleo e 0,5 %, respectivamente, segundo Portaria 042/2004 da ANP).

Tabela 4– Caracterização mensal do óleo de fritura.

| Caracterização óleo de fritura |              |                                     |  |                     |
|--------------------------------|--------------|-------------------------------------|--|---------------------|
|                                | Umidade (%)  | Índice de Acidez<br>(mg KOH/g óleo) | Índice de Saponificação<br>(mg KOH/g óleo) | Densidade<br>(g/mL) |
| Dez                            | 0,110 ± 0,02 | 1,15 ± 0,02                         | 201,0 ± 1,15                               | 0,917744            |
| Jan                            | 0,180 ± 0,06 | 1,19 ± 0,03                         | 201,99 ± 0,39                              | 0,913703            |
| Fev                            | 0,188 ± 0,01 | 1,22 ± 0,06                         | 194,97 ± 2,26                              | 0,91668             |
| Mar                            | 0,133 ± 0,03 | 1,20 ± 0,04                         | 201,29 ± 2,09                              | 0,92222             |
| Abr                            | 0,113 ± 0,03 | 1,19 ± 0,04                         | 197,36 ± 3,15                              | 0,917840            |
| Mai                            | 0,196 ± 0,16 | 1,27 ± 0,02                         | 197,12 ± 4,50                              | 0,916756            |
| Jun                            | 0,262 ± 0,12 | 1,39 ± 0,02                         | 198,71 ± 1,40                              | 0,915388            |
| Jul                            | 0,195 ± 0,14 | 1,30 ± 0,05                         | 197,21 ± 1,55                              | 0,918860            |
| Ago                            | 0,152 ± 0,02 | 1,25 ± 0,05                         | 198,71 ± 1,40                              | 0,907521            |
| Set                            | 0,143 ± 0,07 | 1,18 ± 0,03                         | 189,76 ± 4,40                              | 0,907758            |
| Out                            | 0,112 ± 0,05 | 1,15 ± 0,09                         | 190,54 ± 1,20                              | 0,896789            |
| Nov                            | 0,125 ± 0,04 | 1,20 ± 0,01                         | 200,99 ± 1,30                              | 0,899978            |

Já para o sebo de boi, os dados de índice de acidez mostram que seu teor tem um valor consideravelmente alto em relação ao estabelecido pelas normas brasileiras para produção de biocombustível; conforme mostra a tabela 5 (2 mg KOH/g óleo segundo Portaria 042/2004 da ANP).

Tabela 5– Caracterização mensal do sebo bovino.

| Caracterização Sebo bovino |              |                                  |   |                  |
|----------------------------|--------------|----------------------------------|---|------------------|
|                            | Umidade (%)  | Índice de Acidez (mg KOH/g óleo) | Índice de Saponificação (mg KOH/g óleo) | Densidade (g/mL) |
| Dez                        | 0,102 ± 0,01 | 11,98 ± 0,65                     | 210,0 ± 0,62                            | 0,896151         |
| Jan                        | 0,137 ± 0,03 | 14,39 ± 0,43                     | 201,49 ± 0,89                           | 0,896156         |
| Fev                        | 0,152 ± 0,01 | 19,54 ± 0,84                     | 198,46 ± 5,45                           | 0,898821         |
| Mar                        | 0,162 ± 0,05 | 20,12 ± 1,77                     | 212,89 ± 1,31                           | 0,892359         |
| Abr                        | 0,176 ± 0,03 | 20,7 ± 1,44                      | 211,38 ± 2,09                           | 0,896786         |
| Mai                        | 0,230 ± 0,08 | 20,96 ± 1,60                     | 201,19 ± 2,09                           | 0,897236         |
| Jun                        | 1,754 ± 0,07 | 23,47 ± 1,27                     | 197,54 ± 2,65                           | 0,897800         |
| Jul                        | 1,890 ± 0,09 | 23,59 ± 1,20                     | 200,07 ± 1,42                           | 0,895482         |
| Ago                        | 0,219 ± 0,02 | 21,88 ± 0,03                     | 213,71 ± 2,71                           | 0,895666         |
| Set                        | 0,202 ± 0,05 | 20,84 ± 0,38                     | 196,61 ± 7,46                           | 0,893456         |
| Out                        | 0,198 ± 0,04 | 20,71 ± 0,45                     | 190,57 ± 3,96                           | 0,905478         |
| Nov                        | 0,197 ± 0,02 | 18,17 ± 0,95                     | 196,41 ± 0,30                           | 0,909874         |

De acordo com CANAKCI (2001), estudos revelam que altos índices de acidez e umidade, reduzem o rendimento da reação. Comparando os valores encontrados para as duas matérias-primas durante todo o período analisado, percebe-se boa proximidade entre os resultados obtidos para as matérias-primas e os apresentados na literatura. Segundo CARVALHO (2010) o sebo bovino apresenta acidez em torno de 20,5 mg KOH/g óleo com umidade de 0,2% . O mesmo ocorre para o óleo de fritura. Para CHRISTOFF (2006), o índice de acidez apresentado foi de 1,24 mg KOH/g óleo e Teor de Umidade 0,18%.

As figuras 22 e 23 representam o comportamento apresentados pela variação do índice de acidez das matérias-primas durante o período de análises.

Índice de Acidez (mg KOH/g óleo) Cocção

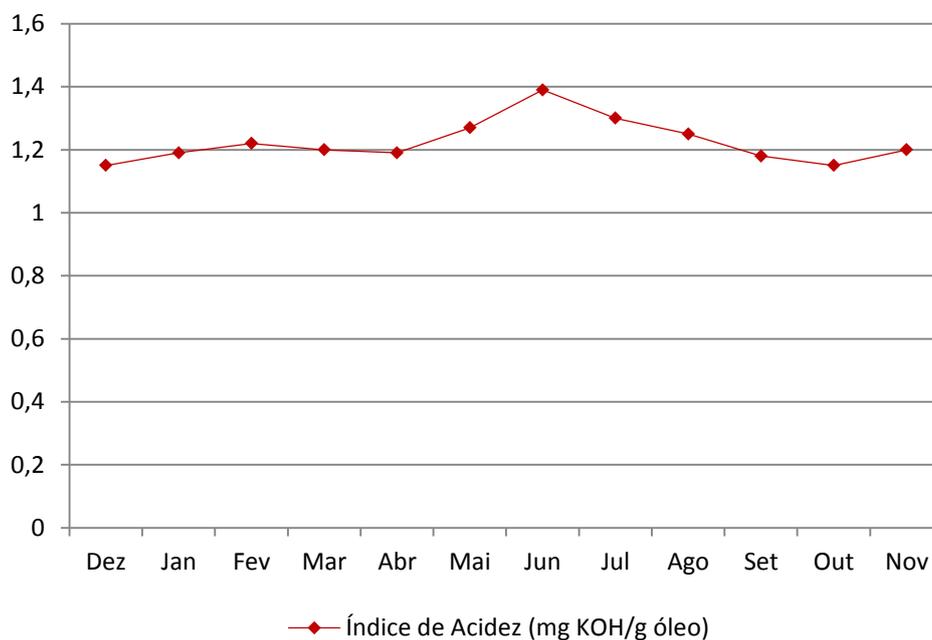


Figura 22– Variação mensal do índice de acidez da cocção.

Índice de Acidez (mg KOH/g óleo) Sebo Bovino

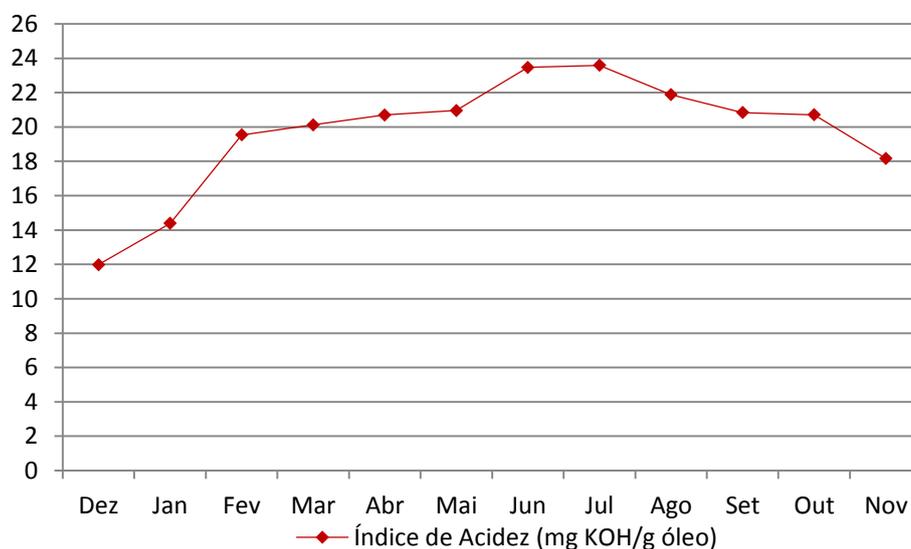


Figura 23– Variação mensal do índice de acidez do sebo bovino.

O que se pode concluir com isso é a relação que o teor de umidade impõe quando relacionado com o índice de acidez. Conforme apresentado na figura 24 e

25, no período mais chuvoso do ano, onde a umidade relativa do ar aumentou, aumentou também o índice de acidez impulsionado pelo grau de oxidação.

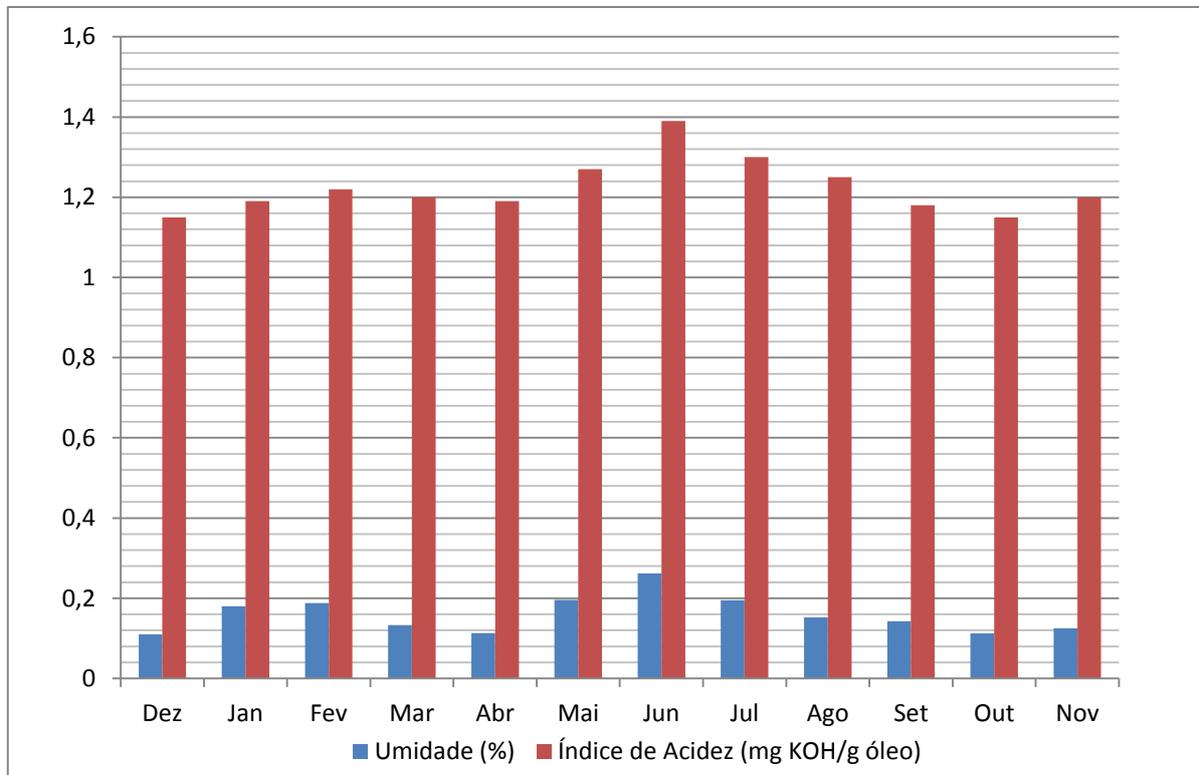


Figura 24– Caracterização mensal do óleo de fritura.

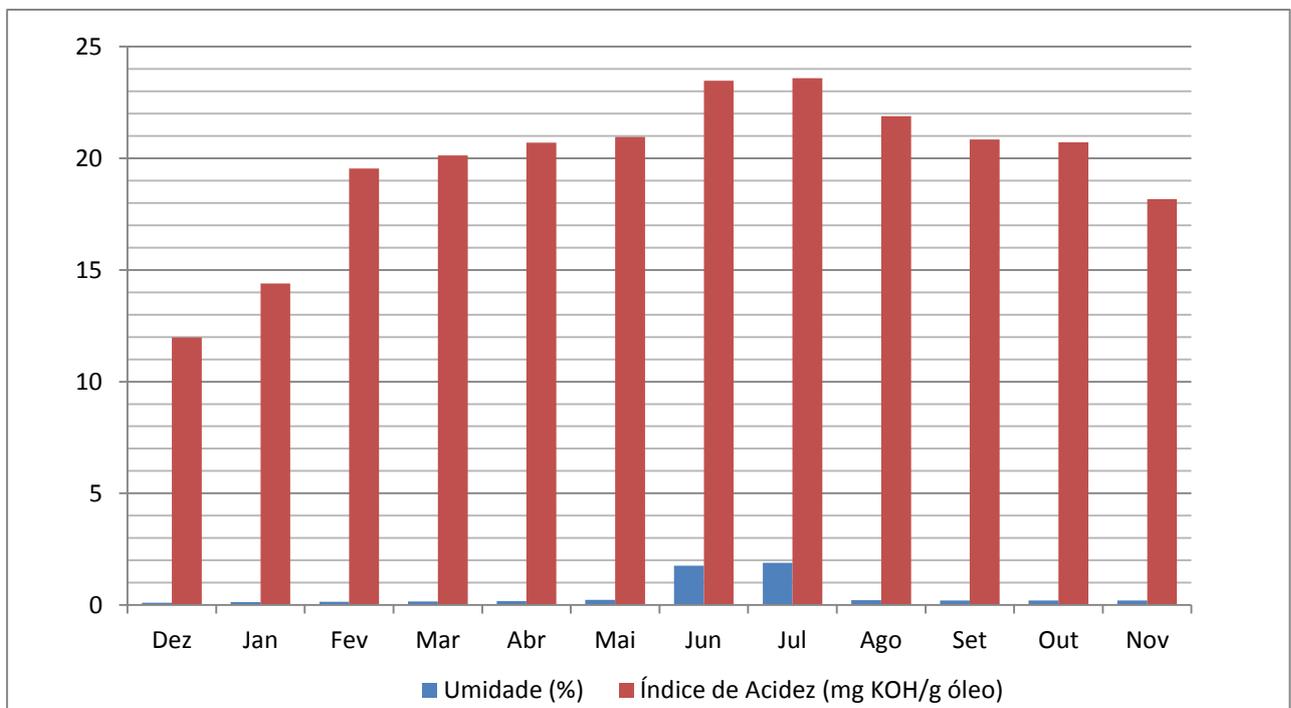


Figura 25– Caracterização mensal do sebo bovino.

## 4.2. Produção e caracterização físico-química das blendas.

### 4.2.1. Produção das blendas e de ésteres etílicos.

As blendas foram produzidas em tubo de ensaio onde foram adicionadas diferentes proporções de sebo e cocção, variando de 1 à 24 g, obtendo no final blendas de 25 g cada, conforme tabela 6.

O estado físico à temperatura ambiente da blenda durante seu processamento é de grande importância tecnológica para avaliar a viabilidade do projeto, especialmente em operação batelada, onde, a energia será necessária em cada repetição no aquecimento e transporte de matérias-primas. Para uma pequena usina operando com 200 Kg de gordura sólida, por exemplo, seriam necessários aproximadamente 42 MJ apenas para fundí-lo, mais a energia demandada para mantê-lo nesta temperatura durante o manuseio, segundo MAGALHÃES (2010).

Tabela 6– Relação cocção:sebo em cada blenda.

| Blenda | Proporção Cocção:Sebo | Estado físico | Blenda | Proporção Cocção:Sebo | Estado físico |
|--------|-----------------------|---------------|--------|-----------------------|---------------|
| 1      | 24:1                  | Líquido       | 13     | 12:13                 | Sólido        |
| 2      | 23:2                  | Líquido       | 14     | 11:14                 | Sólido        |
| 3      | 22:3                  | Líquido       | 15     | 10:15                 | Sólido        |
| 4      | 21:4                  | Líquido       | 16     | 9:16                  | Sólido        |
| 5      | 20:5                  | Líquido       | 17     | 8:17                  | Sólido        |
| 6      | 19:6                  | Líquido       | 18     | 7:18                  | Sólido        |
| 7      | 18:7                  | Líquido       | 19     | 6:19                  | Sólido        |
| 8      | 17:8                  | Pastoso       | 20     | 5:20                  | Sólido        |
| 9      | 16:9                  | Pastoso       | 21     | 4:21                  | Sólido        |
| 10     | 15:10                 | Pastoso       | 22     | 3:22                  | Sólido        |
| 11     | 14:11                 | Sólido        | 23     | 2:23                  | Sólido        |
| 12     | 13:12                 | Sólido        | 24     | 1:24                  | Sólido        |

A figura 26 mostra o aspecto visual das blendas estudadas. A temperatura ambiente determinada para o procedimento foi de 25 °C (Maringá, PR). Nessas

condições as blendas com mais de 40% de sebo foram sólidas. Misturas que apresentavam ponto de névoa, quando o primeiro sólido surge, foram descartadas (entre 29 e 39% de sebo), pois o interesse deste trabalho, foi encontrar a melhor proporção entre o sebo e a cocção que permanecesse em estado líquido para serem destinadas à reação de transesterificação.



Figura 26- Blendas para seleção após procedimento.

Isso ocorreu com as blendas com menos de 28% de sebo, onde aparentemente por seleção visual, 7 blendas obtiveram misturas ideais para este procedimento. De acordo com a tabela 7 e a figura 27.

Tabela 7 – Blendas selecionadas para reação química

| Blenda         | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|----------------|---|---|---|---|---|---|---|
| Estado Físico* | L | L | L | L | L | L | L |



Figura 27– Blendas Líquidas.

Sabendo que o responsável pela elevação do índice de acidez na mistura é o sebo bovino, e da influência dessa variável na conversão, adotou-se como condição ideal para a reação química, blendas com menos de 25% de sebo.

As caracterizações das blendas foram feitas de acordo com a metodologia de caracterização das matérias-primas, efetuadas as mesmas análises, obtendo resultados como apresentados na tabela 8.

Tabela 8– Caracterização das blendas líquida selecionadas.

|          | Caracterização das blendas |                                  |   |                  |
|----------|----------------------------|----------------------------------|---|------------------|
|          | Umidade (%)                | Índice de Acidez (mg KOH/g óleo) | Índice de Saponificação (mg KOH/g óleo) | Densidade (g/mL) |
| Blenda 1 | 0,139                      | 2,48                             | 169,11± 0,32                            | 0,892489         |
| Blenda 2 | 0,140                      | 3,03                             | 173,79± 0,24                            | 0,893112         |
| Blenda 3 | 0,138                      | 3,84                             | 180,80± 0,54                            | 0,894025         |
| Blenda 4 | 0,139                      | 4,66                             | 179,28± 0,13                            | 0,900252         |
| Blenda 5 | 0,136                      | 5,21                             | 181,35± 0,25                            | 0,911123         |
| Blenda 6 | 0,137                      | 6,09                             | 185,93± 0,43                            | 0,922187         |
| Blenda 7 | 0,134                      | 6,65                             | 184,68± 0,39                            | 0,925897         |

A partir das caracterizações das blendas selecionadas, foi realizada a transesterificação das mesmas para verificar quais conseguiriam realizar a conversão e se poderiam ser classificadas como Biodiesel. Após a reação efetuou-se então as análises para controle de qualidade dos ésteres etílicos produzidos.

#### 4.3. Análise para controle de qualidade.

Com a descoberta da melhor mistura, obteve-se resultados de qualidade a partir da reciclagem de resíduos que possuem finalidades ainda incertas no âmbito ambiental.

De acordo com as análises realizadas obteve-se os seguintes resultados, apresentados na tabela 9.

Tabela 9– Dados das análises para controle de qualidade dos ésteres etílicos produzidos.

| Análises Ésteres Etílicos |             |             |                                  |  |                  |                    |
|---------------------------|-------------|-------------|----------------------------------|--|------------------|--------------------|
|                           | Aspecto (L) | Umidade (%) | Índice de Acidez (mg KOH/g óleo) | Viscosidade Cinemática a 40°C (Mm <sup>2</sup> /s) | Densidade (g/mL) | Glicerol Livre (%) |
| *ANP                      | L           | 0,500 máx.  | 0,500 máx.                       | 3,0-6,0  | 0,850-0,900      | 0,02               |
| **EEB 1                   | L (23°C)    | 0,230       | 0,205 ± 0,05                     | 3,5  | 0,885180         | 0,009              |
| **EEB 2                   | L (23°C)    | 0,215       | 0,284 ± 0,08                     | 4,3  | 0,877204         | 0,014              |
| **EEB 3                   | L (25°C)    | 0,214       | 0,315 ± 0,02                     | 5,2  | 0,881831         | 0,011              |
| **EEB 4                   | L (24°C)    | 0,206       | 0,398 ± 0,03                     | 4,9  | 0,876478         | 0,016              |
| **EEB 5                   | L (24°C)    | 0,178       | 0,428 ± 0,09                     | 5,6  | 0,878012         | 0,018              |
| **EEB 6                   | L (25°C)    | 0,153       | 0,499 ± 0,07                     | 5,4  | 0,876133         | 0,036              |
| **EEB 7                   | L (25°C)    | 0,134       | 0,521 ± 0,06                     | 5,8  | 0,877711         | 0,042              |

Com base nos valores apresentados na tabela percebe-se que as blendas de 1 a 5 tiveram resultados satisfatórios e dentro dos padrões de análise para controle de qualidade exigido pela ANP, resolução ANP nº 14, de 11.5.2012 - DOU 18.5.2012, no entanto, as blendas 6 e 7 apresentaram resultados para índice de acidez e teor de glicerol livre acima dos limite, sendo assim, descartadas as misturas com porcentagens acima de 20%.

Definidas as misturas a cima, foi realizada a cromatografia para verificar e analisar se realmente ocorreu à conversão durante a reação de acordo com a figura 28.

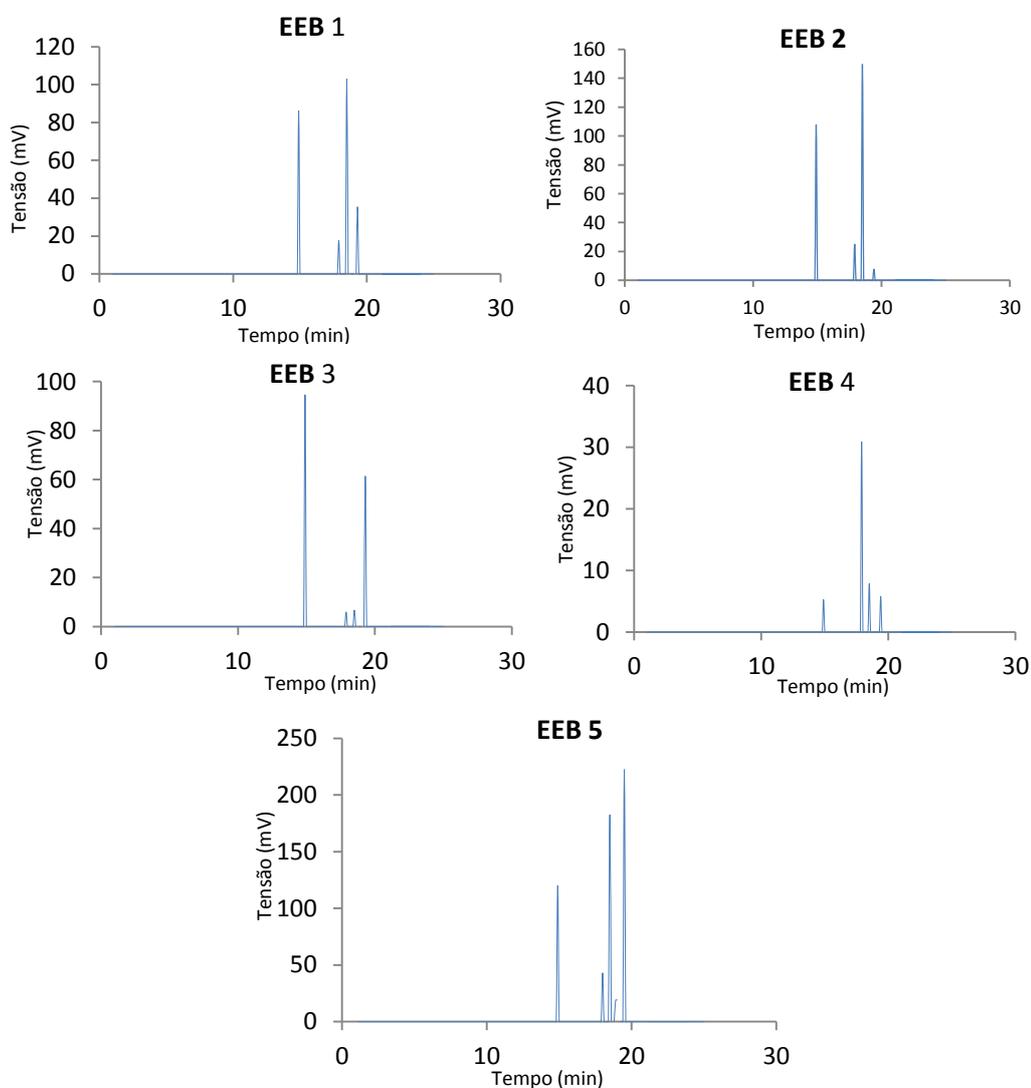


Figura 28 – Cromatografia EEB dentro dos padrões ANP para este trabalho.

Conforme verificado, as 5 blendas produziram os mesmos ésteres, ácido palmítico, esteárico, oleico e linoleico, porém, em concentrações diferentes, como apresentado por MAGALHÃES (2010) . De acordo com a quantidade de sebo presente em cada blenda variou a quantidade de ácido presente em sua reação, conforme apresentado na tabela 10.

Tabela 10 – Perfil de ácidos graxos das blendas após reação de transesterificação.

|             | EEB 1 | EEB 2 | EEB 3 | EEB 4 | EEB 5 |
|-------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Linoleico % | 47,1  | 51,1  | 55,2  | 49,4  | 41,4  |
| Oleico %    | 29,4  | 32,7  | 38,5  | 35,1  | 37,5  |
| Palmítico % | 15,9  | 13,1  | 3,4   | 8,3   | 17,4  |
| Estearico % | 7,5   | 3,1   | 2,9   | 7,2   | 3,7   |

A partir disso, foi analisado o rendimento para as 5 primeiras blendas, obtendo resultados apresentados na tabela 10. Levando em consideração o fato de que o rendimento de produção diminui quando utilizada matérias-primas com índice de acidez superior a 3%, podemos determinar que as misturas ideais de acordo com este projeto são as blendas com até 12 % de sebo, conforme apresentado na tabela 11.

Tabela 11 – Rendimento das blendas na produção de ésteres etílicos.

| Amostras | Rendimento | Rendimento Purificado | Perdas      |
|----------|------------|-----------------------|-------------|
|          | Bruto (%)  | por Lavagem (%)       | (Lavagem %) |
| Blenda 1 | 97,5       | 93,5                  | 4           |
| Blenda 2 | 94,6       | 85,4                  | 9,2         |
| Blenda 3 | 99,5       | 96,7                  | 2,8         |
| Blenda 4 | 94,1       | 90,2                  | 3,9         |
| Blenda 5 | 90,3       | 82,7                  | 7,5         |

De acordo com os resultados apresentados, foi possível verificar a conversão obtida em cada reação e quais encontraram dentro dos padrões exigidos pela ANP. Para ser considerado biodiesel a porcentagem de ésteres etílicos final, após purificação, deve ser de pelo menos 96,5 %. Isso ocorre apenas na reação feita com a blenda número três, concluindo que ela foi a única capaz de atingir todas as exigências da ANP para as análises realizadas neste trabalho, obtendo conversão final depois de purificada de 96,7%, superior ao exigido.

Com base nos dados obtidos, comparados ao encontrados em literatura, podemos afirmar que o trabalho realizado tem grande potencial de aplicação tanto em escala piloto quanto industrial. Se relacionarmos com o trabalho desenvolvido

por MAGALHÃES (2010), onde a conversão da reação de transesterificação feita a partir de blendas de sebo bovino e óleo de soja, foi de apenas 64%, conseguiremos perceber o potencial que essas matérias-primas possuem unificadas. Neste estudo foi possível afirmar e comprovar que em muitos casos, as matérias de baixo valor agregados e algumas vezes sem destino, podem produzir resultados superiores e mais vantajosos, do que diversas outras utilizadas atualmente.

## 5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

O biodiesel, pelo forte apelo socioambiental, tem assumido papel de grande relevância na busca por uma redução expressiva nas emissões dos gases de efeito estuda.

Neste trabalho propôs-se um processo batelada homogêneo para produção de ésteres etílicos a partir de blendas de sebo bovino e óleo de fritura. A proposta consiste em uma reação de transesterificação ácida utilizando ácido sulfúrico como catalisador. A princípio determinaram-se as blendas sebo: óleo de fritura no estado líquido: Assim uma blenda com menos de 20% de sebo mostrou-se capaz se escoar a temperatura a partir de 10°C, temperatura ambiente frequentemente alcançada no inverno da região. Enquanto blendas com 30% de sebo escoaram a temperatura de 22°C.

Sabendo que o responsável pela elevação do índice de acidez na matéria-prima é o sebo e da influência dessa variável na conversão, adotou-se como condição ideal blendas com menos de 20%, o que resultaram em acidez inicial dentro dos padrões estabelecidos para um bom processo reacional de transesterificação.

As conversões estabelecidas nessas reações conseguiram alcançar rendimentos significativos e obtendo resultados consideráveis após o processo de lavagem e secagem. Com isso foi possível chegar a um resultado significativo em relação a uma das blendas: a blenda três obteve 96,7% de conversão, alcançando a exigência da ANP.

Com isso conclui-se que, as propriedades do produto reacional analisado demonstram que o método proposto tem grande potencial para se tornar fonte de matéria-prima para produção de biodiesel, pois as correções das características indesejáveis utilizando as blendas foram realizadas com sucesso, produzindo ésteres etílicos capazes de serem classificados como biodiesel, atingindo o objetivo desde trabalho.

Apesar das várias condições de mistura serem verificadas neste trabalho, para disponibilizar um novo biocombustível ao mercado são necessário baterias intensivas de testes e produção em escala industrial. Seguindo este raciocínio, algumas sugestões ficam aqui registradas para alavancar pesquisas futuras:

- Realização de pesquisas onde possa ser variado também a temperatura, tempo de reação e razão molar álcool:catalisador para reação de conversão das matérias-primas, onde será possível verificar se existe interferência dessas variáveis no rendimento final do produto;
- Efetuar um estudo comparativo entre a produção de esteres etílicos de sebo bovino, óleo de fritura e de blendas entre as duas matérias-primas, analisando a viabilidade técnica para produção das blendas;
- Mesmo com as análises efetuadas, ainda existem outras que são necessárias para classificar o produto reacional como biodiesel. Por isso seria interessante efetuar um estudo completo das análises exigidas pela resolução ANP nº 14, de 11.5.2012 - DOU 18.5.2012, da ANP, comprovando assim, a produção de biocombustível a partir das blendas sebo:coçção de acordo com todas as análises exigidas;
- Estudar diferentes catalisadores (homogêneos, heterogenios e enzimáticos) de forma com que possa facilitar o processo reacional.

## 6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU, Paulo Giovanni de. HIGARASHI, Martha Mayumi. CUNHA JUNIOR, Anildo. Transesterificação com catálise ácida de resíduos de gordura de frango para produção de biodiesel: resultados preliminares. Revista EMBRAPA. 2012.

ALBA, Marcelo J., et al. **Caracterização do sebo bovino e do óleo A1 utilizados como combustíveis em caldeiras para geração de vapor**. Belo Horizonte: 4º Congresso da RBTB, 7º Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, óleos, gorduras e Biodiesel, lavras: UFLA, 81 p.

ALI, Yusuf,; HANNA, Milford A.; CUPPET, Suzan L. **Fuel properties os tallow and soybean oil esters**. JAOCS. V. 72, n. 12, p. 1557-1564, 1995.

ANP – Agência Nacional do petróleo, gás natural e biocombustíveis. Disponível em <<http://www.anp.gov.br/?pg=53930&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=&cachebust=1390397911901>> Acesso em 22 Jan. 2014.

ARAUJO, V. **economic assessment of biodiesel production from waste frying oils**. Bioresource Technology 101, 2010.

AZEVEDO, D.M.P.; LIMA, E.F. (ed.). **O Agronegócio da mamona no Brasil**. Brasília, 2004;

BOEHMAN, L. Fuel Process. Technol. 86, 1057 (2005)

BRASIL, A.N; OLIVEIRA, L.S.; **Biodiesel didactic Plant and industrial simulation, world congress & exhibition**. Buenos Aires, Argentina.2010.

CANAKCI, M., GERPEN, J. Van. The performance and emissions of a diesel engine fueled with biodiesel from yellow grease and soybean oil. Transactions ASAE. 44: 1429, 2001.

CENBIO – CENTRO BRASILEIRO DE REFERENCIA EM BIOMASSA. Bicomcombustíveis Líquidos, como eles podem contribuir para o desenvolvimento socioeconômico. **Revista Brasileira de Bioenergia**. São Paulo, ano 1, n. 1, Mar 2007. Disponível em <<http://cenbio.iee.usp.br/rbb.htm>> Acesso em: 20 dez. 2011.

CENBIO – CENTRO BRASILEIRO DE REFERENCIA EM BIOMASSA. Bicomcombustíveis de segunda geração, o futuro passa por aqui. **Revista Brasileira de Bioenergia**. São Paulo, ano 3, n. 7, Ago 2009. Disponível em <<http://cenbio.iee.usp.br/rbb.htm>> Acesso em: 20 dez. 2011.

CENBIO – CENTRO BRASILEIRO DE REFERENCIA EM BIOMASSA. Biodiesel, combustível brasileiro busca sua maturidade. **Revista Brasileira de Bioenergia**. São Paulo, ano 2, n. 4, Nov 2008. Disponível em <<http://cenbio.iee.usp.br/rbb.htm>> Acesso em: 20 Dez. 2011.

CENBIO – CENTRO BRASILEIRO DE REFERENCIA EM BIOMASSA. Sustentabilidade. Disponível em <<http://cenbio.iee.usp.br/saibamais/sustentabilidade.htm>> Acesso em 5 Jan. 2012.

CHRISTOFF, Paulo. **Produção de biodiesel a partir do óleo residual de fritura comercial. estudo de caso: Guarapuava, litoral paranaense.** Curitiba, 2007. XV, 82 f.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA/CENTRO NACIONAL DE PESQUISA DE ALGODÃO - CNPA. Pesquisa com mamona pode viabilizar biodiesel brasileiro. Disponível em <[www.biodieselbr.com/plantas/mamona/estudos-mamona-biodiesel.htm](http://www.biodieselbr.com/plantas/mamona/estudos-mamona-biodiesel.htm)>, Acesso em: 16 Jan. 2012;

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA/CENTRO NACIONAL DE PESQUISA DE ALGODÃO - CNPA. Pesquisa com mamona pode viabilizar biodiesel brasileiro. Disponível em <[www.cnpa.embrapa.br/jornal/mamonaPDU.htm](http://www.cnpa.embrapa.br/jornal/mamonaPDU.htm)> Acesso em: 17 de Novembro de 2011.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA/CENTRO NACIONAL DE PESQUISA DE ALGODÃO - CNPA. Cultivo da Mamona. Disponível em <[http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Mamona/CultivodaMamona\\_2ed/oleo.html](http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Mamona/CultivodaMamona_2ed/oleo.html)> Acesso em: 19 de Janeiro de 2012.

EXAME.COM. O que falta para o biodiesel decolar no Brasil <[http://exame.abril.com.br/economia/noticias/falta-biodiesel-decolar-brasil-489653?page=3&slug\\_name=falta-biodiesel-decolar-brasil-489653](http://exame.abril.com.br/economia/noticias/falta-biodiesel-decolar-brasil-489653?page=3&slug_name=falta-biodiesel-decolar-brasil-489653)> Acesso em: 27 de Junho de 2012.

FERRARI, R., A.; OLIVEIRA, V., S.; SCABIO, A. Biodiesel de soja — **Taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia.** Química Nova, 2005, 28, São Paulo, Jan./Fev;  
GHASSAN et al. **Experimental study on evaluation and optimization of conversion of waste animal fat into biodiesel.** Energy Conversion and Management, 45, 2697-271, 2004.

HILL, Karlheinz. **Fats and oils as oleo chemical raw materials.** Pure Appl. Chem.v. 72, n. 7, p. 1255-1264, 2000.  
<http://ageconsearch.umn.edu/bitstream/112629/2/876.pdf> acessado em 02 de Maio de 2012.

HOLANDA, Ariosto. CÂMARA, G. M. S. Potencial da cultura da soja como fonte de matéria-prima para o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel. In: CÂMARA, G. M. S. & HEIFFIG, L. S. (coord.): **Agronegócio de Plantas Oleaginosas: Matérias-Primas para Biodiesel.** Piracicaba: ESALQ. p.123 – 153. 2004.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ, **Normas Analíticas. Métodos Químicos e Físicos para Análise de Alimentos**, v.1, 3ª ed., São Paulo, 1985.  
KNOTHE, G; KRAHL, J; GERPEN, J. V; RAMOS, L,P. **Manual de Biodiesel**, 2006.

KNOTHE, Gerhard. GERPEN, Jon Va. KRAHL, Jurgen, RAMOS, Luiz Pereira. Manual do Biodiesel, Editora Blucher. São Paulo-SP. 2006.

LAM, M.K.; LEE, K.T.; MOHAMED, A.R. **Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: A review.** *Biotechnology Advances*, v.28, p. 200-518, 2010.

LIMA, P.C.; **Biodiesel: um novo combustível para o Brasil;** Brasília; Câmara dos Deputados; 2005.

MAGALHÃES, Fabio Carvalho. **Blenda sebo/soja para produção de biodiesel: Proposta de um processo batelada homogêneo como alternativa para agricultura familiar.** 2010, Dissertação (Mestrado em Química Tecnologia e Ambiental) – Programa de Pós-graduação em Química Tecnologia e Ambiental, Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande, 77p.

Meher, L. C.; Sagar, D. V.; Naik, S. N. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2006**, *10*, 248  
Meneghetti, S. M. P. Meneghetti, M. R.; Brito, Y. C. A Reação de Transesterificação, Algumas Aplicações e Obtenção de Biodiesel. *Revista Virtual Quim.*, 2013, *5* (1), 63-73.

MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; BRITO, Y. C. A Reação de Transesterificação, Algumas Aplicações e Obtenção de Biodiesel. *Rev. Virtual Quimica*, Rio de Janeiro, v.5, p. 63-73, 2013.

MORAES, M. S. A.; KRAUSE, L. C.; CUNHA, M. E.; FACCINI, C. S.; MENEZES, E. W.; VESES, R. C.; RODRIGUES, M. A.; CAMARÃO, E. B. **Tallow Biodiesel: Properties Evaluation and Consumption Tests in a Diesel Engine.** *Energy & Fuels*. 22:1949-1254, 2008.

MOTHÉ et al. Biodiesel obtido a partir de rejeito de gordura de frango. In: II CONGRESSO BRASILEIRO DE PLANTAS OLEAGINOSAS, ÓLEOS, GORDURAS E BIODIESEL, 2005, Varginha. Disponível em: <[http://oleo.ufla.br/anais\\_2/artigos.html](http://oleo.ufla.br/anais_2/artigos.html)> Acesso em 24 de jun. 2006.

MOURA, K.R.M. **Otimização do processo de produção de biodiesel metílico do sebo bovino aplicando um delineamento composto central rotacional (DCCR) E A Avaliação da estabilidade térmica.** Tese (doutorado) Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa, PA. 2008.

NASCIMENTO, M. G.; COSTA Neto, P. R.; MAZZUCO, L. M.; ***Biotecnologia Ciência & Desenvolvimento*** **2001**, *19*, 28.

PARENTE, E.J.S.; **Biodiesel – Uma aventura tecnológica num país engraçado.** Unigrafica: Fortaleza, Ceará, 2003.

PIZARRO, A.V.L.; PARK, E.Y. **Lipase catalyzed production of biodiesel fuel from vegetable oils contained in waste activated bleaching earth**. Process Biochem., Orlando, v. 38, p. 1077-1082, 2003.

QIAN, J.; SHI, H.; YUN, Z.; **Preparation of biodiesel from jatropha curcas L. oil produced by two phase solvent extraction**. bioresource technology 2010, 101, 18, 7025-7031.

QUINTELLA, C.M.; TEIXEIRA, L.S.G.;KORN, M.G.A.; **Cadeia do Biodiesel da bancada à indústria: uma visão geral com prospecção de tarefas e oportunidades para P&D&I**; Química Nova 2009. Vol. 32, Nº 3, 793-808.

SAMIOS, D.; PEDROTTI, F.; NICOLAU, A.; REIZNAUTT, Q. B.; MARTINI, D. D.; DALCIN, F. M. 2009. **A transesterification Double step process – TDSP for biodiesel preparation from fatty acids triglycerides**. Fuel Processing Technology, 90: 599-605.

SEBRAE – EMPRESA BRASILEIRA DE APOIO ÀS MICRO E PEQUENAS EMPRESAS. **O que é biodiesel**. Disponível em <<http://www.sebrae.com.br/setor/agroenergia/o-setor/biodiesel/o-que-e>> acesso em 07 de Maio de 2012.

SHOVOONG.COM. **O biodiesel**. Disponível em <<http://pt.shvoong.com/humanities/1694353-biodiesel-mundo/#ixzz1zml8f5lO>> Acesso em: 5 de Julho de 2012.

SILVA FILHO, João Batista da, **Produção de Biodiesel Etílico de Óleos e Gorduras Residuais (OGR) em Reator Químico de Baixo Custo**, 2010, Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 73 p.

Sítio do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel. Disponível em: <<http://www.mme.gov.br/programas/biodiesel/menu/programa>>

STIGLITZ, J. **A questão de maior alcance mundial**. 2007. Disponível em: <[http://www.brasilpnuma.org.br/pordentro/artigos\\_030.htm](http://www.brasilpnuma.org.br/pordentro/artigos_030.htm)> Acesso em:

SUAREZ, P. A. Z.; Meneghetti, S. M. P.; Meneghetti, M. R.; Wolf, C. R. Catálise química. *Química Nova* **2007**, 30, 667.

TARAVUS, S.; TEMUR, H; YARTASI, A. **Akali-Catalyzed biodiesel production from mixtures of sunflower oil and beef tallow**. Energy & Fuels. 23:412-4115. 2009.