



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ**

**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS**

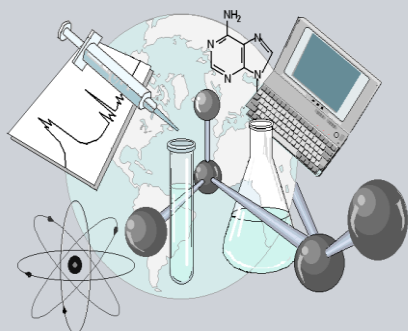
**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DE ÓLEOS E GORDURAS  
RESIDUAIS E AVALIAÇÃO DE MÉTODOS DE  
TRANSESTERIFICAÇÃO PARA OBTENÇÃO DE BIODIESEL**

Tese apresentada por  
**Edmilson Antonio Canesin** ao  
Programa de Pós-Graduação em  
Química do Departamento de  
Química do Centro de Ciências  
Exatas da Universidade Estadual de  
Maringá como parte dos requisitos  
para a obtenção do título de Doutor  
em Ciências.

**CCE**



**Centro de  
Ciências Exatas**

**MARINGÁ, AGOSTO/2013**



**Universidade Estadual de Maringá**

Centro de Ciências Exatas  
Departamento de Química  
Programa de Pós-Graduação em Química

Este é o exemplar definitivo da Tese apresentada por **Edmilson Antonio Canesin**, perante a Comissão Julgadora do Programa de Pós-Graduação em Química em 23 de agosto de 2013.

**COMISSÃO JULGADORA:**

.....  
**Prof. Dr. Nilson Evclázio de Souza**  
PRESIDENTE - DQI/UEM

.....  
**Prof. Dr. Cláudio Celestino de Oliveira**  
MEMBRO - DQI/UEM

.....  
**Prof. Dr. Jesuí Vergílio Visentainer**  
MEMBRO - DQI/UEM

.....  
**Prof. Dr. Cesar Ricardo Teixeira Tarley**  
MEMBRO - UEL

.....  
**Profa. Dra. Suzana Lucy Nixdorf**  
MEMBRO - UEL

Catálogo na Publicação elaborada pela Biblioteca UTFPR –  
Câmpus Apucarana – PR., Brasil.

C221c

Canesin, Edmilson Antonio

**Caracterização físico-química de óleos e gorduras residuais e a avaliação de métodos de transesterificação para obtenção de biodiesel** / Edmilson Antonio Canesin.- - Maringá, 2013.

100 f. : il. Color., figs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Nilson Evelázio de Souza.

Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Maringá, Programa de Pós-Graduação em Química, 2013.

1. Química analítica. 2. Biodiesel. 3. Cromatografia a gás. 4. Óleos residuais animais. 5. Transesterificação. I. Souza, Nilson Evelázio de, orient. II. Universidade Estadual de Maringá. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

CDD 22.ed. 543

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ**

**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DE ÓLEOS E GORDURAS  
RESIDUAIS E AVALIAÇÃO DE MÉTODOS DE  
TRANSESTERIFICAÇÃO PARA OBTENÇÃO DE BIODIESEL**

Tese apresentada por  
*Edmilson Antonio Canesin* ao  
Programa de Pós-Graduação em  
Química do Departamento de  
Química do Centro de Ciências  
Exatas da Universidade Estadual  
de Maringá como parte dos  
requisitos para obtenção do título  
de Doutor em Química

**Orientador: Prof. Dr. Nilson Evelázio de Souza**

**MARINGÁ, AGOSTO/2013**

**Linha de Pesquisa**

**QUÍMICA DE ALIMENTOS**



## Dedicatórias

*“Não há problema que não possa ser solucionado pela paciência”*

*Chico Xavier*

*“Se você está procurando uma grande oportunidade, descubra um grande problema”*

*Martinho Lutero*

*Dedico este trabalho à família:  
Meus filhos Thais e Guilherme,  
Minha esposa Edilmara,  
nos quais busco a motivação  
e encontro o carinho para crescer*

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a Deus por Sua presença em minha vida.

Ao meu orientador professor Dr. Nilson Evelázio de Souza, que me transmitiu seus conhecimentos e experiências, com dedicação e compreensão, meu sincero agradecimento e admiração e principalmente pela sua paciência entendendo a dificuldade da disponibilidade de tempo.

Ao prof. Dr. Jesuí Vergílio Visentainer pelas conversas informais que sempre acrescentaram algum conhecimento.

Ao prof. Dr. Cláudio Celestino pela amizade de tantos anos.

Ao Departamento de Química e ao Programa de Pós Graduação em Química que forneceu condições para a realização do trabalho.

Aos funcionários da Pós Graduação, Claudemir e Cristina pela ajuda, comunicação e atenção, sempre com muita educação e presteza.

Aos amigos e companheiros do laboratório: Elton, Paula, Oscar, por todo auxílio no manuseio do equipamento e interpretações de resultados.

Às amigas da UTFPR-AP, professoras Rúbia e Vanessa pelas dúvidas sanadas, livros e artigos compartilhados e altas discussões que sempre enriqueceram o conhecimento.

A técnica Raquel por auxiliar na organização e limpeza do laboratório da UTFPR.

À memória do técnico da UEM, Dirceu Batista de Souza, que nunca economizou esforços para ajudar tantos que nesta Universidade o solicitaram.

Agradeço a minha família por entender toda a ausência principalmente aos finais de semana.

A todos que, de forma direta ou não, incentivaram a realização deste trabalho, para o crescimento profissional e desenvolvimento da pesquisa científica.

## SUMÁRIO

<b>LISTA DE ABREVIATURAS</b> .....	vii
<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	ix
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	xi
<b>RESUMO</b> .....	xiii
<b>ABSTRACT</b> .....	xv
<b>1 Introdução</b> .....	17
<b>2 Revisão Bibliográfica</b> .....	19
2.1 Petróleo e Biodiesel .....	19
2.2 Biodiesel e Meio Ambiente.....	22
2.3 Reação de transesterificação e esterificação.....	23
2.3.1 Processos de Transesterificação.....	24
2.3.1.a Mecanismos de transesterificação por catálise básica.....	27
2.3.1.b Mecanismos de transesterificação por catálise ácida.....	30
2.3.2 Análise de ésteres de ácidos graxos por cromatografia.....	32
2.4 Controle de qualidade do biodiesel.....	33
<b>3 Materiais e Métodos</b> .....	36
3.1 Amostragem.....	36
3.2 Caracterização físico-química dos óleos e gorduras residuais.....	36
3.2.1 Índice de Peróxido por titulação iodométrica (IP).....	36
3.2.2 Índice de Acidez (IA).....	37
3.2.3 Índice de Saponificação (IS).....	37
3.2.4 Índice de Iodo (I <sub>n</sub> I).....	38
3.2.5 Análise no Infravermelho (IV).....	38
3.2.6 Análise de Umidade por Karl Fischer (KF) .....	38
3.3 Preparação dos ésteres metílicos para quantificação.....	39
3.3.1 Método descrito por Bannon <i>et al.</i> (1982) (BA).....	39
3.3.2 Método descrito pela ISO 5509 (1978) (ISO).....	40
3.3.3 Método descrito por Hartman e Lago (1973) (HL).....	40
3.3.4 Método descrito por Jham <i>et al.</i> (1982) (JA).....	41



3.4	Análise Cromatográfica dos ésteres.....	41
3.5	Quantificação dos ésteres metílicos.....	42
3.6	Síntese das amostras de biodiesel.....	42
3.6.1	Biodiesel metílico obtido por catálise básica.....	42
3.6.2	Biodiesel etílico obtido por catálise básica.....	43
3.6.3	Biodiesel etílico obtido por catálise ácida e básica.....	43
3.7	Caracterização físico-química das amostras de biodiesel.....	44
3.7.1	Viscosidade Cinemática ( $\nu$ ).....	45
3.7.2	Ponto de Fulgor e Ponto de Combustão.....	45
3.7.3	Densidade.....	45
3.7.4	Índice de Acidez (IA).....	45
3.7.5	Índice de lodo (Inl).....	46
3.7.6	Umidade por Karl Fischer (KF).....	46
3.7.7	Temperaturas de destilação – recuperação de 90%.....	46
3.7.8	Determinação do glicerol livre (GL).....	46
3.7.9	Determinação do glicerol total (GT).....	48
3.8	Amostras de biodiesel produzidas.....	48
3.9	Rendimento do biodiesel .....	49
<b>4</b>	<b>Resultados e Discussão.....</b>	<b>52</b>
4.1	Caracterização dos óleos residuais.....	52
4.2	Identificação e quantificação dos Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos.....	57
4.3	Propriedades do biodiesel obtido.....	62
4.4	Rendimento dos processos de catálise.....	76
<b>5</b>	<b>Conclusões.....</b>	<b>78</b>
	<b>Referências .....</b>	<b>81</b>
	<b>Anexos.....</b>	<b>89</b>

## LISTA DE ABREVIATURAS

ADP	Adenosina Difosfato
AG	Ácidos Graxos
AGL	Ácidos Graxos Livres
AlCl <sub>3</sub>	Cloreto de Alumínio
ANP	Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ASTM	American Society Testing and Materials
ATP	Adenosina Trifosfato
BA	Método descrito por Bannon <i>et al.</i> , 1982
Bio1	Biodiesel metílico: catálise básica de óleo residual bovino 1
Bio2	Biodiesel metílico: catálise básica de óleo residual bovino 2
Bio3	Biodiesel metílico: catálise básica de óleo residual bovino 3
Bio4	Biodiesel metílico: catálise básica de óleo residual de frango 1
Bio5	Biodiesel metílico: catálise básica de óleo residual de frango 2
Bio6	Biodiesel metílico: catálise básica de óleo residual de soja
Bio7	Biodiesel metílico: catálise básica de óleo de soja novo
Bio8	Biodiesel metílico: catálise básica de blend de soja e bovino
Bio9	Biodiesel etílico: catálise básica de óleo residual bovino 1
Bio10	Biodiesel etílico: catálise básica de óleo residual bovino 2
Bio11	Biodiesel etílico: catálise básica de óleo residual bovino 3
Bio12	Biodiesel etílico: catálise básica de óleo residual de frango 1
Bio13	Biodiesel etílico: catálise básica de óleo residual de frango 2
Bio14	Biodiesel etílico: catálise básica de óleo residual de soja
Bio15	Biodiesel etílico: catálise básica de óleo de soja novo
Bio16	Biodiesel etílico: catálise básica de blend de soja e bovino
Bio17	Biodiesel etílico: catálise ácida de óleo residual bovino 1
Bio18	Biodiesel etílico: catálise ácida de óleo residual bovino 2
Bio19	Biodiesel etílico: catálise ácida de óleo residual bovino 3
Bio20	Biodiesel etílico: catálise ácida de óleo residual de frango 1
Bio21	Biodiesel etílico: catálise ácida de óleo residual de frango 2
Bio22	Biodiesel etílico: catálise ácida de óleo residual de soja
Bio23	Biodiesel etílico: catálise ácida de óleo de soja novo
Bio24	Biodiesel etílico: catálise ácida de blend de soja e bovino
Bio25	Biodiesel metílico fornecido pela BS BIOS – Marialva PR
CCD	Cromatografia em Camada Delgada
CG	Cromatografia em fase Gasosa
CLAE	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
CO	Monóxido de Carbono
DAP	Di-hidróxiacetonafofato
EEAGs	Ésteres etílicos de ácidos graxos
ELSD	Evaporative light scattering detection
EM	Espectrômetro de massas

EMAGs	Ésteres metílicos de ácidos graxos
EMAGS	Ésteres metílicos de ácidos graxos saturados
EMAGM	Ésteres metílicos de ácidos graxos monoinsaturados
EMAGPI	Ésteres metílicos de ácidos graxos poli-insaturados
EN	European Committee for Standardization
GK	Glicerol-quinase
GPO	Glicerol-3-fosfato oxidase
G-3-P	Glicerol-3-fosfato
HC	Hidrocarbonetos
HCl	Ácido Clorídrico
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Ácido Sulfúrico
HA	Método descrito por Hartman e Lago, 1973
IA	Índice de Acidez
InI	Índice de Iodo
IS	Índice de Saponificação
ISO	Método descrito pela ISO 5509, 1978
IP	Índice de Peróxido
IV	Infra-vermelho
JA	Método descrito por Jham <i>et al.</i> , 1982
KF	Umidade segundo Karl Fischer
KOH	Hidróxido de Potássio
NaOCH <sub>3</sub>	Metilato de sódio
NaOH	Hidróxido de Sódio
NO <sub>x</sub>	Óxidos de Nitrogênio
O1	Óleo residual bovino – amostra 1
O2	Óleo residual bovino – amostra 2
O3	Óleo residual bovino – amostra 3
O4	Óleo residual de frangos – amostra 1
O5	Óleo residual de frangos – amostra 2
O6	Amostra única de óleo de soja residual
O7	Amostra única de óleo de soja novo
O8	Blenda de 15% de sebo bovino e 85% de óleo de soja residual
PIPES	Piperazina-1,4-bis(ácido 2-etanosulfônico)
Rf	Fator de Retenção
TGA	Análise termogravimétrica

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b>	Reação de preparação do metilato de sódio.....	28
<b>Figura 2.</b>	Reação de neutralização de ácido graxo livre.....	28
<b>Figura 3.</b>	Mecanismo de reação de transesterificação de um triacilglicerol com metanol na presença de hidróxido de sódio.....	29
<b>Figura 4.</b>	Reação de hidrólise de um monoéster.....	30
<b>Figura 5.</b>	Mecanismo de reação de transesterificação de um triacilglicerol com metanol na presença de um catalisador ácido.....	31
<b>Figura 6.</b>	Hidrólise de monoéster em meio ácido.....	32
<b>Figura 7.</b>	Reações enzimáticas envolvidas na conversão do glicerol em hidroxiacetonafosfato pela ação sequencial das enzimas glicerol-quinase (GK) e glicerol-3-fosfato oxidase (GPO).....	47
<b>Figura 8.</b>	Fluxograma das amostras de biodiesel produzidas a partir de oito amostras de óleos e três rotas catalíticas.....	50
<b>Figura 9.</b>	Espectro de IV de óleo residual de origem bovina (A), óleo residual de frangos (B) e óleo residual de soja (C).....	54
<b>Figura 10.</b>	Cromatograma obtido de óleo residual de frangos, empregando transesterificação realizada através do método ISO 5509.....	58
<b>Figura 11.</b>	Cromatograma obtido de óleo residual bovino, empregando transesterificação realizada através do método Hartman e Lago (1973).....	62
<b>Figura 12.</b>	Variação da viscosidade média das amostras de biodiesel sintetizadas a partir dos óleos residuais.....	63
<b>Figura 13.</b>	Variação do índice de iodo médio das amostras de biodiesel sintetizadas a partir das amostras dos óleos residuais.....	64
<b>Figura 14.</b>	Variação do ponto de fulgor médio das amostras de biodiesel sintetizadas a partir das amostras dos óleos residuais.....	69
<b>Figura 15.</b>	Variação do ponto de combustão médio das amostras de biodiesel sintetizadas a partir das amostras dos óleos residuais.....	69
<b>Figura 16.</b>	Variação do índice de acidez (IA) médio das amostras de biodiesel sintetizadas a partir das amostras dos óleos residuais.....	70

<b>Figura 17.</b>	Varição do glicerol livre (GL) médio das amostras de biodiesel sintetizadas a partir das amostras dos óleos residuais.....	71
<b>Figura 18.</b>	Varição do glicerol total (GT) médio das amostras de biodiesel sintetizadas a partir das amostras dos óleos residuais.....	72
<b>Figura 19.</b>	Varição da umidade média das amostras de biodiesel sintetizadas a partir das amostras dos óleos residuais.....	73
<b>Figura 20.</b>	Varição da temperatura de destilação das amostras de biodiesel sintetizadas a partir das amostras dos óleos residuais.....	74
<b>Figura 21.</b>	Varição da densidade das amostras de biodiesel sintetizadas a partir das amostras dos óleos residuais.....	75
<b>Figura 22.</b>	Rendimento percentual médio em massa do biodiesel obtido a partir das amostras de óleos residuais (O1 a O6), óleo de soja novo (O7) e blenda (O8).....	77

## LISTA DE TABELAS

- Tabela 1.** Amostras de biodiesel produzidas, óleo de origem utilizado, tipo de catálise na obtenção e o tipo de álcool utilizado na catálise.....51
- Tabela 2.** Parâmetros físico-químicos dos óleos residuais bovinos (O1, O2 e O3), óleos residuais de frangos (O4 e O5), óleo de soja residual (O6), óleo de soja novo (O7) e blenda de 15% sebo bovino residual e 85% soja residual e (O8) usados para obtenção de biodiesel....53
- Tabela 3.** Concentração dos ésteres metílicos de ácidos graxos ( $\text{mg g}^{-1}$ ) obtidos em óleos residuais bovinos (óleos 1, 2 e 3), óleos residuais de frangos (óleos 4 e 5), óleo de soja residual (óleo 6) e óleo de soja novo (óleo 7) empregando diferentes métodos de esterificação.....56
- Tabela 4.** Médias de concentração dos ésteres metílicos de ácidos graxos ( $\text{mg g}^{-1}$ ) obtidos em óleos residuais empregando diferentes métodos de transesterificação.....59
- Tabela 5.** Médias de concentração dos ésteres metílicos de ácidos graxos ( $\text{mg g}^{-1}$ ) obtidos em óleo residual bovino empregando diferentes métodos de esterificação.....61
- Tabela 6.** Propriedades físico-químicas do biodiesel metílico obtido em óleos residuais bovinos (Bio1, Bio2 e Bio3), óleos residuais de frangos (Bio4 e Bio5), óleo de soja residual (Bio6), óleo de soja novo (Bio7) e blenda de 15% sebo bovino residual e 85% soja residual (Bio8) utilizando catálise básica.....65

- Tabela 7.** Propriedades físico-químicas do biodiesel etílico obtido em óleos residuais bovinos (Bio9, Bio10 e Bio11), óleos residuais de frangos (Bio12 e Bio13), óleo de soja residual (Bio14), óleo de soja novo (Bio15) e blenda de 15% sebo bovino residual e 85% soja residual (Bio16) utilizando catálise básica.....66
- Tabela 8.** Propriedades físico-químicas do biodiesel etílico obtido em óleos residuais bovinos (Bio17, Bio18 e Bio19), óleos residuais de frangos (Bio20 e Bio21), óleo de soja residual (Bio22), óleo de soja novo (Bio23) e blenda de 15% sebo bovino residual e 85% soja residual (Bio24) utilizando catálise ácida seguida de catálise básica.....67
- Tabela 9.** Porcentagens de ácidos graxos de cadeia curta, saturados, monoinsaturados e poli-insaturados presentes nos óleos residuais utilizados como matéria-prima para a produção de biodiesel.....72
- Tabela 10.** Propriedades físico-químicas do biodiesel metílico fornecido pela BS Bios - Marialva - PR (Bio25).....76
- Tabela 11.** Rendimento percentual médio em massa do biodiesel obtido a partir das amostras de óleos residuais (O1 a O6), óleo de soja novo (O7) e blenda (O8).....78

## Resumo

Este trabalho teve como principal objetivo desenvolver um procedimento de catálise ácida, utilizando etanol, comparando a outros dois procedimentos de catálise básica, sendo um metílico e outro etílico, para realizar reações de transesterificação em óleos residuais de origem bovina e de frangos, recolhidos em assadores comerciais, para obtenção de biodiesel. Análises preliminares de parâmetros físico-químicos como: índice de acidez (IA), índice de saponificação (IS), porcentagem de éster, índice de peróxido (IP), índice de iodo (I<sub>I</sub>), espectroscopia no infra-vermelho (IV) e umidade por Karl Fischer (KF) foram realizadas nas amostras dos óleos residuais para, inicialmente verificar se os mesmos apresentavam condições mínimas, de acordo com a Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), para serem utilizados na produção do biodiesel. Verificada a viabilidade da produção, as amostras foram analisadas quanto ao seu teor de ésteres metílicos de ácidos graxos (EMAG), utilizando quatro diferentes métodos conhecidos da literatura, Bannon *et al.*, 1982 (BA), ISO 5509, 1978 (ISO), Hartman e Lago, 1973 (HL) e Jham *et al.*, 1982 (JA), através da cromatografia em fase gasosa com detecção por ionização em chama (CG-DIC). Estas quantificações permitiram verificar que os óleos residuais de origem bovina e de frangos, apresentaram uma composição química predominante de ácidos graxos saturados (AGS) e ácidos graxos monoinsaturados (AGM), diferentemente do tradicional óleo de soja que apresentou um teor predominante de ácidos graxos poli-insaturados (AGPI). Após esta etapa foram realizadas sínteses de biodiesel utilizando três rotas catalíticas diferentes: síntese metílica (KOH a 1,25% m/v; razão molar 6:1 a 60 °C por 20 min); síntese etílica (KOH a 1,00% m/v; razão molar 9:1 a 40 °C por 20 min) e síntese etílica (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 1,75% e AlCl<sub>3</sub> a 0,50% m/v; razão molar 12:1 a 80 °C por 180 min) seguida de outra etapa básica (NaOH a 2,0 %; razão molar 3:1 a 40 °C por 5 min), com três amostras de óleos residuais de origem bovina, duas amostras de óleos residuais de frangos, uma amostra de óleo residual de soja, uma amostra de óleo de soja novo e uma mistura (blenda) constituída de 85% de óleo de soja residual e 15% de sebo bovino residual (em massa). As amostras de biodiesel obtidas foram então caracterizadas de acordo com alguns parâmetros físico-químicos: viscosidade cinemática ( $\nu$ ), ponto de fulgor, ponto



de combustão, densidade, umidade por KF, InI, IA, glicerina livre (GL), glicerina total (GT) e temperatura de destilação (90%). Observou-se de forma geral que todas atenderam as especificações determinadas pela American Society for Testing and Materials (ASTM), European Normalization (EN) e ANP, e como esperado, a composição variável dos EMAGs influenciou nas propriedades do biodiesel produzido, como viscosidade mais elevada das amostras etílicas, redução significativa das insaturações no biodiesel etílico que foi submetido a catálise ácida, uma elevação das temperaturas do ponto de fulgor e de destilação (90%) das amostras onde predominavam os AGS e AGM. A catálise ácida proposta mostrou-se eficiente para as amostras de óleos residuais bovinos e de frangos, com rendimento de até 85,21% em massa, porém não superou o rendimento da catálise etílica básica que chegou a 91,83% em massa para óleos residuais de frangos. Concluiu-se que, mesmo apresentando-se degradados com índice de peróxido (IP) e de acidez (IA) elevados (89,35 meq O<sub>2</sub> kg<sup>-1</sup> e 3,41 mg KOH g<sup>-1</sup>, respectivamente), os óleos residuais ainda são bons potenciais produtores de biodiesel, que a composição dos AG influencia nos rendimentos reacionais e que o processo catalítico proposto é eficiente para uso em matrizes residuais, produzindo biodiesel que atende às normas da ANP.

Palavras-chave: Biodiesel, cromatografia a gás, óleos residuais animais, transesterificação,

## Abstract

This work presented as main objective to develop a procedure of acid catalysis, using ethanol compared to the other two procedures basic catalysis, one methyl and one ethyl, to conduct transesterification reactions in residual bovine and chickens oils collected in commercial gas furnaces to produce biodiesel. Preliminary analysis of physicochemical properties such as acidity (IA), saponification number (IS), percentage of ester, peroxide value (IP), iodine value (InI), infrared spectroscopy (IV) and humidity Karl Fischer (KF) were performed on samples of waste oil to initially check whether they had minimum conditions, according to the National Agency of Petroleum, Natural Gas and Biofuels (ANP), for use in biodiesel production. Verifying the viability production, the samples were quantified by four transesterification methods, using acidic and basic catalysis described in the literature, Bannon *et al.*, (1982) (BA), ISO 5509, (1978) (ISO), Hartman and Lago (1973) (HL) and Jham *et al.*, (1982) (JA) by gas chromatography with flame ionization detection (GC-FID). These measurements allowed us to verify that the residual oils from bovine and chickens, showed a predominant chemical composition of saturated fatty acids (SFA) and monounsaturated fatty acids (MUFA), unlike traditional soybean oil which showed a predominant content of polyunsaturated fatty acids (PUFA). After this step syntheses were carried out using three biodiesel catalytic different routes: methylic synthesis (KOH 1.25% w/v; molar ratio 6:1 at 60°C for 20 min); ethylic synthesis (1.0% KOH w/v; molar ratio 9:1 at 40°C for 20 min) and ethylic synthesis (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and AlCl<sub>3</sub> 1.75% to 0.5% w/v; molar ratio of 12:1 at 80°C for 180 min) followed by a basic stage (2.0% NaOH, molar ratio 3:1 at 40°C for 5 min), three samples of bovine residual oils, two samples of chickens, one sample of residual soybean oil, one sample of new soybean oil and a blend formed by 15% residual soybean oil and 85% bovine tallow residual (by mass). The biodiesel samples obtained were characterized according to some physicochemical parameters: kinematic viscosity ( $\nu$ ), flash point, fire point, density, humidity KF, InI, IA, free glycerin (GL) total glycerin (GT) and temperature distillation (90%), and in general all met the specifications set by the American Society for Testing and Materials (ASTM), European Normalization (EN) and ANP, and as expected, the variable composition of FAME influenced

the properties of biodiesel produced, as the higher viscosity of the samples ethylic, a significant reduction in unsaturated ethyl biodiesel that was subjected to acid catalysis, a rise in temperature of the flash point and distillation (90%) of the samples which predominated SFA and MUFA. The acid catalysis proposal was effective for samples of residual oils from cattle and chickens, yield up to 85.21% by weight but not exceeded the yield of ethyl basic catalysis, which has reached 91.83% by mass for residual chickens oils. It was concluded that, even presenting degraded with peroxide values (IP) and acidity (IA) high (89.35 meq  $O_2$   $kg^{-1}$  and 3.41 mg KOH  $g^{-1}$  respectively) waste oils are still good potential biodiesel producers, the identification and quantification of fatty acids influences the reaction proceeds and the proposed catalytic process is effective for use in residual matrices, producing biodiesel that meets the standards of the ANP.

Keywords: Biodiesel, gas chromatography, waste oils, transesterification.

## 1 Introdução

O aumento da população, a busca pelo conforto, facilidades no dia a dia, o crescimento industrial, do poder aquisitivo e do próprio consumo pessoal, são fatores que contribuem para o aumento da demanda de energia e convergem para uma questão: problemas de ordem ambiental, entre eles a geração de resíduos. A preocupação com o ambiente, quanto à crescente emissão de gases causadores de efeito estufa e chuva ácida, aliados ao aumento de preços e a certeza da diminuição constante das fontes de petróleo, impulsionou a busca por combustíveis renováveis e alternativos que possam diminuir o consumo, ou até mesmo substituir, completamente os combustíveis derivados do petróleo.

Nos dias de hoje os combustíveis derivados do petróleo são amplamente utilizados para a manutenção das atividades sociais, do setor industrial, agricultura e transporte em geral, ou seja, o petróleo é uma fonte de combustível essencial para a vida dos seres humanos (Shahid e Jamal, 2008; Demirbas, 2006). As constantes reduções das reservas mundiais e o possível esgotamento das mesmas, somados aos custos, cada vez maiores de extração e a emissão de poluentes, principalmente com teores de enxofre, tornam a busca por combustíveis alternativos e principalmente os renováveis, cada vez mais atrativos para os dias atuais (Jeong, Yang e Park, 2009; Bernal *et al.*, 2013).

Ao longo das últimas quatro décadas, tem se buscado por métodos ou produtos que venham substituir o petróleo como fonte energética. O biodiesel oriundo dos óleos vegetais representa uma boa alternativa para substituir parte da utilização do petróleo, no entanto, o consumo em grande escala de óleo comestível para geração de energia pode levar a uma crise de estoques de abastecimento de alimentos e um desequilíbrio econômico. O preço de óleos comestíveis, que representam até 70 % dos custos de produção de biodiesel, poderia aumentar como consequência da maior procura, o que figura como um grande obstáculo para o desenvolvimento da indústria de biodiesel (Zhang *et al.*, 2003).

Por outro lado há um grande desenvolvimento dos processos de transesterificação, que a cada dia ganham novidades para aumentar a eficiência

da reação, torná-la mais rápida e mais economicamente viável, usando catálises ácidas, básicas, enzimáticas e combinações entre elas. Processos que usam catalisadores heterogêneos, busca por ativadores que melhorem a eficiência dos catalisadores já existentes e métodos com altas pressões, como o uso de fluidos supercríticos, têm sido propostos mas ainda não possuem aplicações em grande escala.

O biodiesel é um combustível diesel alternativo, composto de mono ésteres alquílicos de ácidos graxos, derivados de óleos e gorduras de origem vegetal ou animal, a partir de uma rota catalítica ácida ou básica de transesterificação de óleos ou gorduras animais ou vegetais, com alcoóis de cadeia curta (ANP, 2008; de Moraes *et al.*, 2013). O mesmo tem se tornado uma alternativa interessante para os motores a diesel, por possuir propriedades similares ao óleo diesel mineral, podendo, inclusive substituí-lo, sem modificação dos motores atuais (Machado *et al.*, 2006). É um produto biodegradável, não é tóxico, pode ser produzido a partir de diversas fontes de energias renováveis, como óleos vegetais de baixo valor comercial, gorduras animais e microalgas, estas possuem bons teores de triacilgliceróis que são extraídos e depois submetidos aos processos de transesterificação (Scragg, Morrison e Shales, 2003; Koc, 2009; Ibetu, Ofoefule e Ezeugwu, 2011).

Este combustível alternativo é menos nocivo para o ambiente do que o óleo diesel, principalmente por não carregar o enxofre na sua matriz ou processo de produção, possui características que conferem boas taxas de compressão e eficiência térmica bastante semelhante ao diesel de petróleo, com a vantagem de baixíssimas emissões de NO<sub>x</sub> (Murugan, Ramaswamy e Nagarajan, 2008), porém estudos revelam que a presença do glicerol, seja na forma livre ou como mono, di ou triacilglicerol, levam a produção de acroleína no processo de combustão (Ott, Bicker e Vogel, 2006), que é um composto volátil e muito inflamável que pode sofrer polimerização espontânea, além de ser muito tóxica, podendo causar severas irritações respiratórias e oculares. Se ingerida causa náuseas, vômitos e pode levar ao coma e o contato com a forma líquida provoca necrose da pele e olhos (Gilbert *et al.*, 2005).

Na cadeia produtiva do biodiesel o custo e a disponibilidade da matéria-prima são fatores importantes. Atualmente a soja chega a responder por até 80 % da produção brasileira. Apesar de apresentar um baixo teor de óleo, ao

redor de 18 %, possui um ciclo tecnológico e toda a logística para atender as necessidades do mercado, porém na grande biodiversidade do Brasil, devemos buscar outras fontes alternativas para produção deste biocombustível (UBRABIO, 2009).

Dentro da cadeia produtiva e de expansão do mercado de combustíveis, não se deve colocar obstáculos ao desenvolvimento de métodos que visem o aproveitamento de toda forma de biomassa residual para transformação em produtos de maior valor agregado e que sejam cada vez menos dependentes do petróleo.

Com a certeza de que o aproveitamento de resíduos é uma importante solução para a ampliação da matriz energética, o objetivo deste trabalho foi verificar a viabilidade de produção de biodiesel metílico e etílico a partir de óleos residuais de origem bovina, de frangos e de soja recolhidos em assadores comerciais. Analisar parâmetros físico-químicos das amostras do biodiesel obtido, por catálise básica metílica e etílica e por catálise ácida, avaliando a qualidade do biodiesel obtido em cada processo proposto.

## **2 Revisão Bibliográfica**

### **2.1 Petróleo e Biodiesel**

O petróleo é um elemento de influência nas relações geopolíticas contemporâneas, desde quando se tornou a matriz energética básica da sociedade industrial e um elemento fundamental para o funcionamento da economia moderna. Com exceção da energia hidroelétrica e nuclear, a maioria das fontes para produção de energias, depende ou são diretamente provenientes das fontes de petróleo, gás natural e carvão (Olivera *et al.*, 2012).

Rudolf Christian Karl Diesel iniciou no final do século XIX, o desenvolvimento de um motor a combustão interna que explorava os efeitos de um fenômeno natural, a explosão de uma mistura de ar/oxigênio e óleo de amendoim quando esta era comprimida. Muitas outras tecnologias foram desenvolvidas a partir de então, como a bomba injetora, válvulas de admissão e

os sistemas de exaustão para o desenvolvimento de um motor a combustão interna, que foi patenteado por Rudolf (Moon, 1974).

Em homenagem a Rudolf Diesel, foi dado ao produto oleoso mais abundante obtido na primeira fase de refino do petróleo bruto o nome de diesel, mas não obrigatoriamente o combustível utilizado por esses motores deveria ser o óleo diesel. Porém, posteriormente foi constatado que o uso do óleo *in natura* não era adequado, pois causava uma série de problemas ao funcionamento como formação de depósitos e gomas, que ocasionavam quebras ao final de longos períodos de utilização, além de dificuldade da injeção do óleo devido à alta viscosidade, principalmente em situações de clima mais frio (Grosser, 1978).

Encontrou-se então a alternativa que favoreceria financeiramente, durante décadas, os grandes produtores de petróleo. O uso do produto oleoso, que foi nomeado em sua homenagem, resolveria praticamente todos os efeitos indesejados causados pelos óleos naturais propostos por Rudolf.

Com o passar dos anos, crises petrolíferas geradas principalmente por problemas políticos, crises de abastecimentos, proteções de reservas por países dominadores do mercado, geraram interesses por inúmeras experiências com biocombustíveis alternativos. Desse modo, passaram a ser investigadas e aprimoradas, a fim de incorporar competitividade diante dos combustíveis fósseis, e que o motor do ciclo a diesel, não sofresse grandes adaptações e problemas em relação ao seu desempenho (Candeia *et al.*, 2007).

O Brasil passou a utilizar combustíveis produzidos a partir de matéria-prima renovável a partir do final da década de 70, com o programa do PROÁLCOOL. Atualmente toda a gasolina comercializada no território nacional, contém de 20,0 a 25,0 % de álcool etílico, cuja porcentagem varia de acordo com a época de safras e disponibilidade do etanol no mercado, porém, o biodiesel é que vem sendo alvo de grande número de pesquisas e investimentos nos últimos anos (França, 2008). Talvez um dos motivos dessa grande atenção ao biodiesel, seja a grande variedade de sua composição, devido às variedades de matérias-primas que podem ser utilizadas, que o diferenciam do etanol, formado por um único tipo de molécula.

Mesmo com a quase auto-suficiência em produção de petróleo pela PETROBRÁS, onde até 95,0 % do consumo de petróleo brasileiro é suprida, a

extração do mesmo em nosso território é complicada e custosa, pois a grande maioria das reservas se encontra no mar a grandes profundidades, como exemplo atual, o Pré-Sal (PETROBRÁS, 2012). Essas fontes são limitadas e seu esgotamento é certo, há alguns anos passados, falava-se em 25 anos para o esgotamento do petróleo, talvez uma data mais exata não seja possível, mas ocorrerá em um futuro não muito distante (Ferrari, Oliveira e Scabio, 2005).

Dada à importância dos custos do petróleo, o biodiesel deve ser atrativo não só pela sua possibilidade de renovação, mas também pelo custo de produção, por isso pesquisas recentes apontam que a procura por novas fontes de produção do biocombustível, não se limita a óleos vegetais e gorduras animais, mas também a microalgas. Resultados recentes mostram que o biodiesel pode ser obtido dessa fonte, devido à facilidade de seu cultivo, quantidade intracelular de lipídios, viabilidade de manipulação genética das vias metabólicas e possibilidade de ampliação da biomassa em curto período de tempo (Pereira *et al.*, 2012).

Como o etanol já é produzido em larga escala no Brasil é necessário o desenvolvimento da transesterificação etílica, que pode tornar o processo produtivo de biodiesel totalmente independente do petróleo, caracterizando-o, como um combustível nacional renovável de natureza agrícola completa. A criação do Programa Brasileiro de Biodiesel, no contexto de um programa maior de incentivo à produção e utilização de biocombustíveis, é um claro indicativo de que haverá novamente uma alteração nas características da cadeia produtiva e de abastecimento de combustíveis no Brasil (Machado, 2008).

Mas como todo processo inovador, é necessário que esta nova realidade se adapte às necessidades do mercado nacional, e para isso algumas características ainda precisam ser melhoradas. Uma delas é a capacidade de armazenamento, uma vez que ésteres metílicos de ácidos graxos (EMAGs) e ésteres etílicos de ácidos graxos (EEAGs) insaturados e poliinsaturados são significativamente mais reativos. A razão disto é que as ligações duplas contêm locais reativos, que são mais suscetíveis aos ataques de radicais livres, como os ésteres dos ácidos, linoléico e linolênico (Karavalakis *et al.*, 2011).

Nos processos de oxidação do biodiesel, os produtos primários são hidroperóxidos alílicos, que são instáveis e formam rapidamente outros produtos de oxidação secundária, como ácidos livres de cadeia curta, que aumentam a



acidez do biodiesel, aldeídos e cetoácidos, além da possibilidade de reação com outros EMAGs ou EEGAs, através de mecanismos de polimerização, produzindo dímeros, trímeros e polímeros que poderão causar aumento da viscosidade (McCormick *et al.*, 2007; Paligova, Jorikova e Cvengros, 2008).

É preciso então, estabelecer padrões de qualidade que garantam a segurança do consumidor. O bom funcionamento dos motores sem a necessidade de transformações ou adaptações mecânicas e, principalmente, emissões gasosas menos impactantes do que o diesel de petróleo; assim conquista-se a confiança do mercado automobilístico e da indústria automotiva, permitindo sucesso do novo combustível (Lôbo, Ferreira e Cruz, 2009).

## **2.2 Biodiesel e Meio Ambiente**

A preocupação com o ambiente quanto às crescentes emissões de gases causadores de efeito estufa e chuva ácida, aliados ao aumento crescente de preços e escassez das fontes de petróleo, impulsionaram a busca por combustíveis renováveis que possam diminuir o consumo ou até mesmo substituir completamente os combustíveis derivados do petróleo.

Desde 2010 todo o óleo diesel comercializado no Brasil, contém uma mistura de 5,0 % de biodiesel, obtido a partir de plantas oleaginosas cultivadas no Brasil, como soja, algodão, palma, mamona, girassol e canola, bem como gorduras animais, que são produzidos em três usinas próprias, Candeias (BA), Quixadá (CE), Montes Claros (MG), e duas em parcerias, Passo Fundo (RS) e Marialva (PR) (PETROBRÁS, 2012).

Em outros países, principalmente no continente europeu, não é muito diferente, onde oleaginosas são pesquisadas quanto a sua capacidade de produção de óleo e, conseqüentemente a sua utilização para produção de biodiesel (Gómez *et al.*, 2002). Além das já conhecidas no Brasil, como a soja e o girassol, exemplos como o cártamo, a colza, o algodão e o amendoim (Goodrum, 2002), além de outras possíveis fontes como microalgas (Sánchez *et al.*, 2012).

Trabalhos nos mais variados aspectos, avaliam o desempenho e as emissões dos motores diesel utilizando misturas (*blendas*) do diesel de petróleo e biodiesel de muitas origens, como babaçu e dendê (Oliveira *et al.*, 2006), óleo

de coco e palma (Jitputti *et al.*, 2006), óleo de soja residual (Lin, Hsu e Chen, 2011), óleo de colza (Tsolakis *et al.*, 2007), biodiesel proveniente de algas (Scragg, Morrison e Shales, 2003), onde as principais preocupações são: avaliar se o desempenho dos motores é alterado por misturas do diesel de petróleo com biodiesel, avaliar possíveis alterações de consumo de combustível, avaliar, se o poder calorífico das blendas está satisfatório para o rendimento dos motores e principalmente se as emissões de NO<sub>x</sub> são reduzidas com o uso destas blendas (Tsolakis *et al.*, 2007; Anand, Sharma e Mehta, 2011).

Os resultados apontam que blendas, usando proporções que variam de 5 a 50 % de biodiesel, no diesel de petróleo, não alteram significativamente o rendimento e normalmente reduzem as emissões de NO<sub>x</sub>, de HC, CO e o nível de fumaça, quando se tratam de biodiesel que atende aos padrões médios de qualidade (Tsolakis *et al.*, 2007). Há relatos que o biodiesel, por apresentar densidade média, levemente superior ao diesel de petróleo, compensa seu menor poder calorífico, não influenciando no rendimento e o que é muito importante, sem necessidade de alterações nos sistemas mecânicos ou eletrônicos dos motores testados, além de não alterar a vida útil do motor (Scragg, Morrison e Shales, 2003; Murugan, Ramaswamy e Nagarajan, 2008).

### **2.3 Reação de transesterificação e esterificação**

O termo transesterificação refere-se a uma reação entre um triacilglicerol e um álcool, o método envolve catálise ácida ou básica, pois há uma dupla troca de acilgliceróis em ésteres de ácidos graxos (éster-éster). Nos processos de transesterificação que envolvem triacilgliceróis, há intermediários de reações, os monoacil e os diacilgliceróis, os quais podem comprometer a qualidade do biodiesel. Para que a reação de transesterificação seja completa, é necessária uma proporção molar mínima, de 3:1 de álcool por triacilglicerol, entretanto, devido ao caráter reversível da reação, adiciona-se em excesso o álcool (agente transesterificante) para um bom rendimento da reação (Filip, Zajic e Smidrhál, 1992; Meher, Sagar e Naik, 2006; Morrison e Boyd, 1996; Milinsk *et al.*, 2008).

O termo esterificação é empregado quando o método envolve uma catálise ácida, que promove a reação entre os ácidos graxos livres com alcoóis

gerando ésteres de ácidos graxos, através de uma reação de condensação. São processos reversíveis, onde também, pode ser adicionado excesso do álcool, com o objetivo de forçar o equilíbrio a melhorar o rendimento da formação de ésteres (Solomons e Fryhle, 2009).

### **2.3.1 Processos de Transesterificação**

O uso de óleos vegetais ou animais diretamente em motores a diesel é bastante problemático devido aos fatores mencionados, como alta viscosidade, que pode chegar a 20 vezes a viscosidade do óleo diesel derivado de petróleo, e a baixa volatilidade, cuja combustão incompleta pode gerar resíduos ou depósitos nos sistemas injetores do combustível. Pensando na redução desta viscosidade e melhoria na queima, estão sendo pesquisados e desenvolvidos muitos métodos para melhoria da qualidade destes combustíveis, como: diluição dos óleos naturais que tenham viscosidade muito elevada, processos catalíticos de craqueamento, que procuram tornar os produtos mais fluidos, pirólises para diminuir o tamanho das cadeias, formação de micro emulsões com uso de aditivos e processos de transesterificação (Demirbas, 2009; Murugan, Ramaswamy e Nagarajan, 2008).

Entre os processos citados, as reações de transesterificações mostram mais eficiência nesta melhoria de qualidade, pois, com custos acessíveis e velocidades de conversão muito interessantes em aplicações industriais, vem transformando o combustível obtido de óleos vegetais, chamado comercialmente de biodiesel, com características quase idênticas aos combustíveis tradicionais, derivados de petróleo (Jitputti *et al.*, 2006).

Os processos catalíticos em reações de transesterificação são muito variados, podem partir de catalisadores básicos, ácidos ou enzimáticos, utilizando, muitas vezes, de combinações entre eles, onde é importante observar que um melhor rendimento da reação estará diretamente relacionado à composição dos ácidos graxos presentes (Milinsk *et al.*, 2008). Além dos princípios catalíticos já citados, há pesquisas que visam melhorar a atividade catalítica nos métodos já tradicionais, utilizando ativadores, normalmente em processos heterogêneos, associados a catálises básicas com usos de metanol, entre tais ativadores já se destacaram: carbonato de sódio impregnado com

alumina, misturas de óxidos de magnésio e estrôncio, misturas de óxidos alcalinos com alumina, óxido de magnésio na forma pura (Martyanov e Sayari, 2008), e trabalhos utilizando zeólitas beta modificadas com  $\text{La}^{3+}$ , óxidos de európio III e tungstato de zircônio (Chen *et al.*, 2011).

Relacionados ainda a processos catalíticos que utilizam sólidos tratados quimicamente para aumentar a eficiência, muitas zeólitas, minerais com base alumino-silicatos hidratados de metais alcalinos e alcalino-terrosos, tem sido modificadas, utilizando principalmente cátions de natureza alcalina, que tem se mostrado mais eficiente. Estes tratamentos químicos normalmente envolvem estudos na porosidade do material, capacidade granulométrica que aumente a superfície de contato, capacidade de retenção de água e sua dessorção no momento correto e, principalmente, sua durabilidade. Para que essa eficiência seja atingida, normalmente tratamentos térmicos que variam de 300 a 500°C são efetuadas nessas zeólitas e as reações de transesterificação são mais eficientes em temperaturas em torno de 140°C (Suppes *et al.*, 2004).

Ghesti *et al.* (2012) prepararam zeólitas básicas para produção de biodiesel etílico a partir de óleo de soja, utilizando bário e estrôncio nos sítios ativos, com conversão de até 97,0 % do óleo em biodiesel, porém, o custo industrial de tais processos ainda é muito elevado, exemplificando este caso, foram necessárias 24 horas de reação a 200°C, com razão molar de 1:30 do óleo de soja com o etanol, utilizando pressão autógena, o que torna o custo do biodiesel produzido ainda muito elevado.

Chen *et al.* (2011), defendem o desenvolvimento dos catalisadores heterogêneos que são amplamente estudados nos últimos anos, principalmente por serem mais fáceis de separar do meio reacional e os produtos obtidos, no caso a mistura de ésteres metílicos ou etílicos, apresentam melhor qualidade.

Trabalhos com catálises enzimáticas usam lípases, estas reações são muito específicas em relação aos ácidos graxos que compõem os triacilgliceróis, têm a vantagem de serem imobilizadas em suportes para um melhor aproveitamento, porém, há um custo muito elevado para obtenção destas enzimas e sua instabilidade, devido a variações de pH ou temperatura, gera reações com rendimento baixo (Fukuda, Kondo e Noda, 2001).

São encontrados também diversos métodos de transesterificação, a partir de resinas ou colunas com resinas trocadoras catiônicas ou aniônicas. As primeiras notícias de tentativas dessa natureza ocorreram em 1996, na Califórnia, usando óleo de girassol, cuja principal composição era as trioléínas, a partir de colunas trocadoras aniônicas (*Amberlyst A26 e A27*) e catiônicas (*Amberlyst 15*), porém, rendimentos inferiores a 1,0 % foram obtidos com estas resinas (Vicente, Martinez e Aracil, 2004). Investigando as causas de rendimentos tão baixos, concluiu-se que a seletividade das resinas seria o principal motivo, pois, partindo-se de reagentes com alto grau de pureza, outras resinas foram testadas e obtiveram rendimentos de até 98,0 % em ésteres etílicos. A principal desvantagem destas resinas, ainda está na sua rápida saturação e conseqüentemente a perda do rendimento quando isso ocorre, além dos custos, que ainda são inviáveis para produção em larga escala (Kitakawa *et al.*, 2007).

As catálises básicas em reações de transesterificação são muito mais rápidas e eficientes quando os óleos ou gorduras utilizados são de boa qualidade, apresentam, por exemplo, acidez relativamente baixa. Quando os óleos ou gorduras de forma geral são de má qualidade, com presença de grandes quantidades de ácidos graxos livres (acidez acima de 1,0 %) ou outros subprodutos de processos de oxidação, principalmente quando estes, são oriundos de frituras ou similares, as catálises alcalinas são menos eficientes. Isto é explicado pela presença de ácidos graxos livres que levam a reações de saponificação, muito indesejadas na produção do biodiesel, pois consomem o catalisador rapidamente e diminuem sensivelmente o rendimento da transesterificação (Kouzu *et al.*, 2008).

Como a presença de ácidos graxos livres (AGL) inviabiliza ou prejudica o uso de catalisadores básicos, em óleos ou gorduras desse tipo é mais interessante trabalhar com catálises ácidas, apesar de muitos inconvenientes, como: a menor eficiência do catalisador tornando a reação mais lenta, a baixa solubilidade de ácidos inorgânicos fortes como o  $H_2SO_4$ , a presença de água na maioria das formas comerciais do HCl e o perigo de ácidos muito oxidantes como o  $HNO_3$  e o  $HClO_4$ . O uso dos ácidos inorgânicos também pode causar reações de adição a ligações duplas, uma vez que, segundo Solomons e Fryhle (2009) tais reagentes, muito eletrofílicos, têm certa facilidade

em atacar as ligações duplas presentes nas cadeias dos triglicerídeos insaturados, o que leva a produção de estruturas indesejáveis, com grupamentos que podem alterar as propriedades físicas do biodiesel produzido.

Zullaikah *et al.* (2005) propuseram um método catalítico utilizando o ácido sulfúrico como catalisador e metanol em duas etapas, onde o objetivo principal era a esterificação dos AGL gerados durante o armazenamento prolongado dos óleos usados como matéria prima, no caso específico, óleo obtido de farelo de arroz armazenado por até 6 meses, que continha até 49,8 % de AGLs. Na primeira etapa, efetuando a reação em temperaturas de até 60°C sob pressão normal o rendimento em ésteres metílicos de ácidos graxos (EMAGs) chegou a cerca de 65,0 % em duas horas, e em uma segunda etapa com temperatura de até 100°C, usando uma pressão elevada chegou a 98,0 % com 8 horas de reação, mostrando que o uso de catalisadores ácidos é o ideal para matérias-primas ricas em AGLs, porém os tempos reacionais e algumas condições operacionais, como a elevada pressão e temperatura encarecem significativamente a produção, tornando-a inviável.

Frente a esses problemas, há diversas tentativas de aumentar a eficiência catalítica usando alguns catalisadores sólidos com forte caráter ácido, entre eles: óxidos de zircônio e tungstato ( $WO_3/ZrO_2$ ), óxidos de estanho sulfatados ( $SO_4/SnO_2$ ), óxidos de zircônio sulfatados ( $SO_4/ZrO_2$ ), que podem promover rendimentos superiores a 94,0 % segundo Furuta, Matsuhashi e Arata, (2004), porém tais reações só funcionam em altas temperaturas (175 a 200°C) e para isso é necessário trabalhar com altas pressões, o que eleva muito os custos de produção.

### **2.3.1.a Mecanismos de transesterificação por catálise básica**

Os reagentes mais utilizados para os processos de transesterificação por catálise básica, são os hidróxidos de metais alcalinos, bases fortes e facilmente solúveis em solventes polares, principalmente sódio e potássio (NaOH e KOH) em função do custo mais acessível e disponibilidade, porém requerem cuidados quanto à higroscopia, pois a água pode comprometer o rendimento das reações de transesterificação. O metóxido de sódio ou metilato

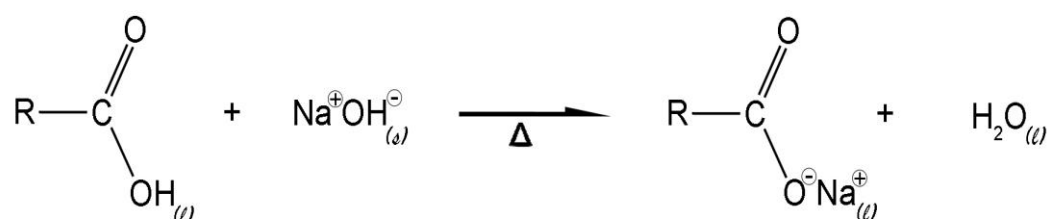
de sódio (NaOCH<sub>3</sub>), também apresenta grande aplicação, principalmente no uso industrial, dispensando etapas de solubilização ou de preparação do íon metóxido (Figura 1).



**Figura 1.** Reação de preparação do metilato de sódio.

Fonte: Barbosa, 2004.

Os métodos de transesterificação empregando estes reagentes são rápidos e alguns podem até ser realizados a temperatura ambiente, porém, não convertem AGLs em (EMAGs), devido a reação de neutralização do AGL pelo hidróxido, que é uma reação muito rápida, levando a formação de um sal de ácido graxo (sabão) (Bannon *et al.*, 1982; Gutnikov, 1995) (Figura 2). Óleos residuais podem conter uma concentração variada de AGLs, dependendo desta, o processo de transesterificação terá rendimento muito baixo ou até mesmo poderá não ocorrer, uma vez que os AGLs consomem todo o catalisador presente para conversão em sabões (Liu, McDonald e Wang, 2010).

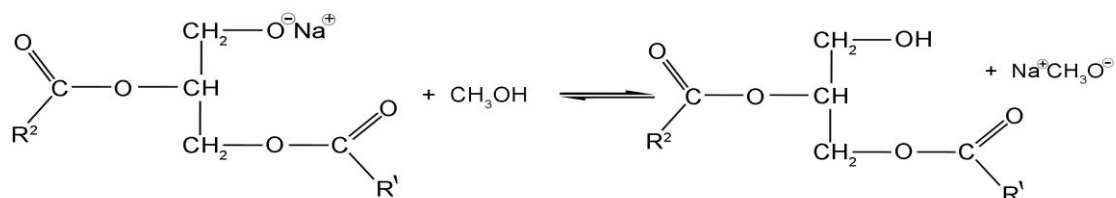
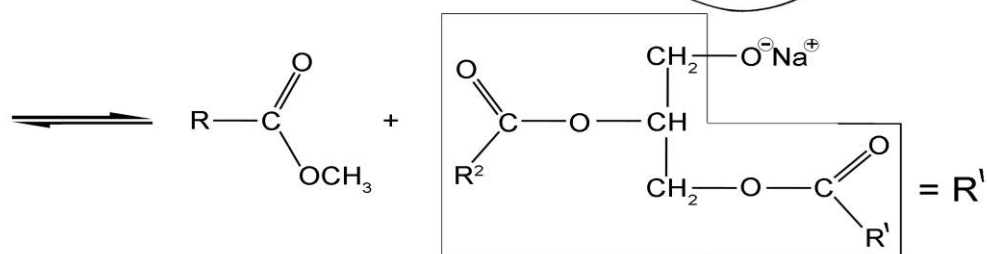
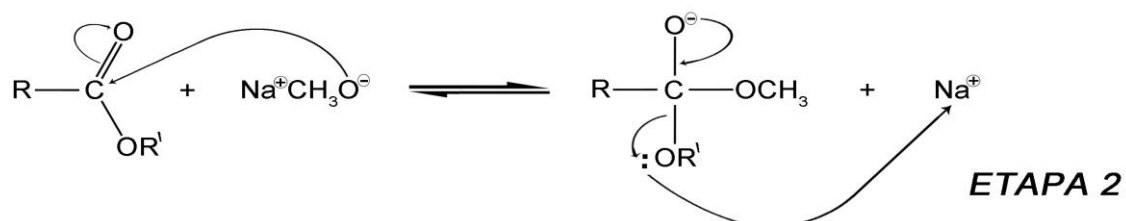


**Figura 2.** Reação de neutralização de ácido graxo livre.

Fonte: Akoh e Min, 2008.

O processo de transesterificação por catálise básica envolve três etapas, que são descritas pelos respectivos mecanismos, que utiliza como exemplo o hidróxido de sódio como catalisador e o metanol como álcool.

A primeira fase (Figura 3) ocorre pela reação entre a base (NaOH) e o metanol produzindo alcóxido (metóxido) e água, processo que ocorre durante a dissolução do NaOH no metanol (Etapa 1). O ataque nucleofílico do íon metóxido ocorre no carbono carbonílico deficiente em elétrons da molécula do triacilglicerol, resultando na formação de um intermediário tetraédrico. O rompimento da ligação entre carbono carbonílico e oxigênio (do diacilglicerol restante) deste intermediário leva ao produto, éster metílico (Etapa 2) e ao diacilglicerol formado após a remoção do átomo de hidrogênio do metanol (Etapa 3), para formar o íon metóxido e permitir a continuidade do processo, que irá resultar em novo ataque do íon metóxido ao carbono carbonílico do diacilglicerol.



**ETAPA 3**

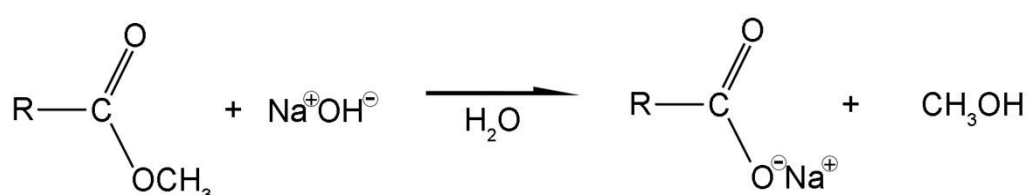
**Figura 3.** Mecanismo de reação de transesterificação de um triacilglicerol com metanol na presença de hidróxido de sódio.

Fonte: adaptado de Schuchardt, Sercheli e Vargas, 1998.



O mecanismo se repete até a formação de três moléculas de monoésteres metílicos e uma molécula do glicerol. O mesmo mecanismo pode ser estendido utilizando-se outros alcoóis como o etanol.

A liberação de água na etapa 1 (Figura 3) é prejudicial ao processo de transesterificação, pois sua presença pode provocar a hidrólise dos mono, di ou triacilgliceróis ou mesmo dos monoésteres já formados na presença do catalisador alcalino, diminuindo assim o rendimento da reação, principalmente quando o objetivo principal é a produção de biodiesel, devido a formação de sabões, que são irreversíveis (Figura 4).



**Figura 4.** Reação de hidrólise de um monoéster.

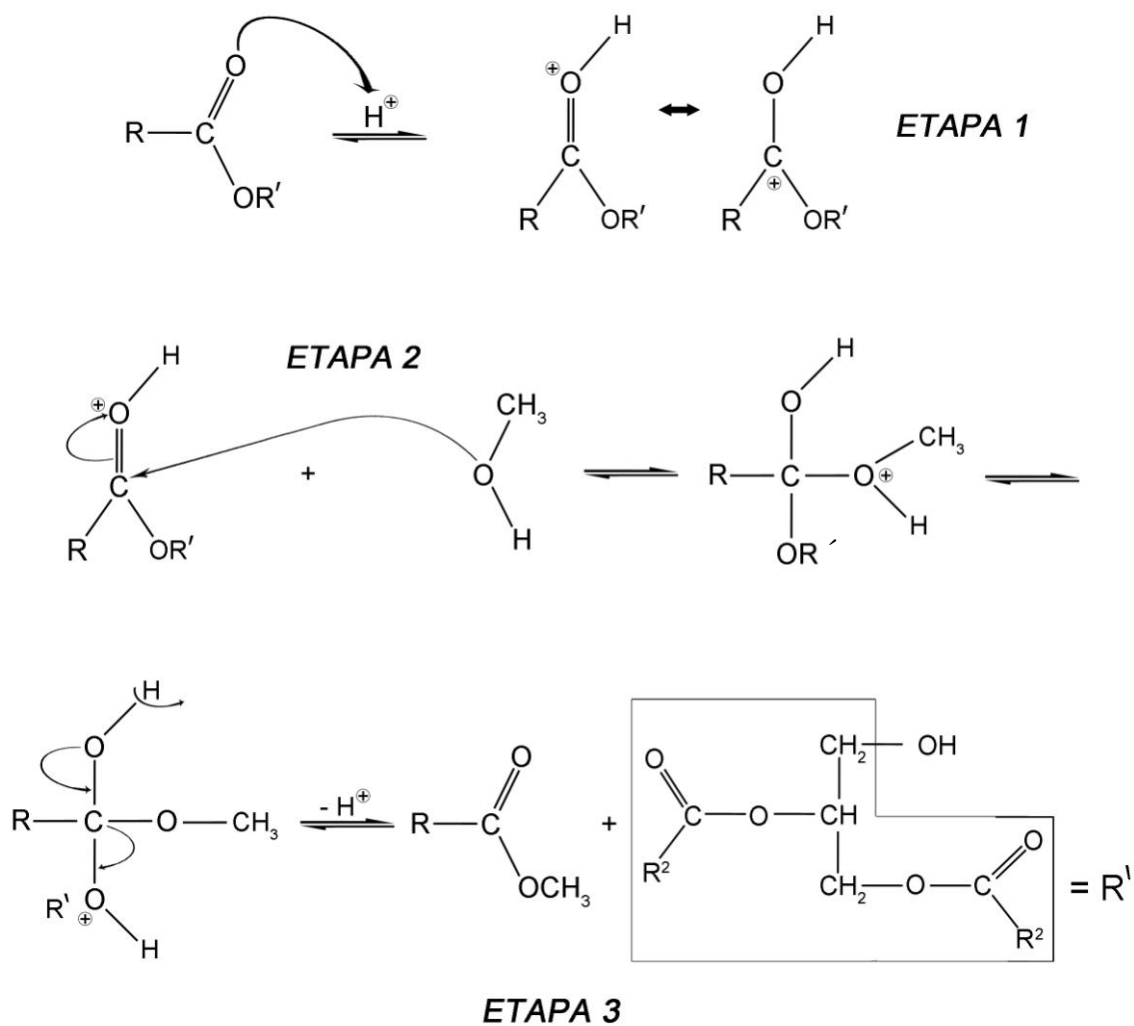
Fonte: Carey, 2008.

### 2.3.1.b Mecanismos de transesterificação por catálise ácida

O processo de transesterificação usando catálise ácida também envolve três etapas, que são descritas pelos respectivos mecanismos mostrados na Figura 5, que utiliza como exemplo o metanol na presença de um meio com ácido.

O processo inicia com a protonação do oxigênio da carbonila formando um carbocátion que, após o ataque nucleofílico do álcool resulta na formação de um intermediário tetraédrico (Etapa 2). Este intermediário elimina o diacilglicerol para formar o éster metílico e regenerar o catalisador ácido (Etapa 3). Este processo se estende para os diacil e monoacilgliceróis.

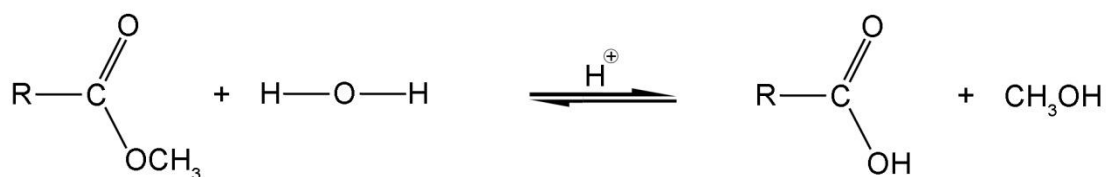
Todas as etapas envolvidas no mecanismo são reversíveis e o excesso de álcool favorece o deslocamento do equilíbrio para a formação do éster. A presença de água, que é um forte doador de elétrons, atrapalha a formação do intermediário na etapa 2 e a reação de esterificação não se processa completamente.



**Figura 5.** Mecanismo de reação de transesterificação de um triacilglicerol com metanol na presença de um catalisador ácido.

Fonte: adaptado de Schuchardt, Sercheli e Vargas, 1998.

A água pode levar ao processo de hidrólise do éster, no meio ácido (Figura 6), semelhante ao que ocorre na catálise básica. Portanto, para se obter um rendimento satisfatório na reação deve-se evitar a presença de água no meio reacional, ou utilizar agentes desidratantes no meio, com o objetivo de minimizar os efeitos indesejados da água (Stoffel, Chu e Ahrens, 1959).



**Figura 6.** Hidrólise de monoéster em meio ácido.

Fonte: Carey, 2008.

### 2.3.2 Análise de ésteres de ácidos graxos por cromatografia

Há diversas técnicas cromatográficas para análise de ácidos graxos ou dos seus respectivos ésteres. Entre elas, as mais utilizadas são a Cromatografia em Camada Delgada (CCD), Cromatografia Gasosa (CG) e a Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE). Cada uma delas apresenta sua particularidade e limitação.

A CCD pode ser utilizada para verificação da taxa de conversão dos óleos ou gorduras, sendo uma técnica que detecta com baixo custo a presença de mono, di e triacilgliceróis, dispensa o uso de equipamentos sofisticados e caros, mas necessita de alguns padrões, como: ésteres dos ácidos palmítico, esteárico, oléico, linoléico e linolênico, para que se façam as comparações dos fatores de retenção (Rf) (Froehner, Leithold e Júnior, 2007).

O uso da CLAE acoplada a detectores de ultravioleta (UV), do espalhamento de luz por evaporação (ELSD) ou espectrômetros de massas (EM), é muito usada para análise de estruturas com cadeias longas, que apresentam elevados pontos de ebulição, como os mono, di e triacilgliceróis, glico e fosfolipídios, pois não necessitam de elevadas temperaturas para vaporização nos injetores, utilizando de gradientes de polaridade em misturas de solventes para efetuar a separação desejada (Lôbo, Ferreira e Cruz, 2009).

A CLAE, segundo Foglia *et al.* (2004) tem algumas vantagens, como não necessitar de derivatização, apresentar menor tempo de análise e apontar a quantificação imediata de AGL, mono, di e triacilgliceróis, podendo ser usada no monitoramento da reação de transesterificação. Porém, o grande número de compostos presentes no biodiesel, é problemático para a identificação, em função do grande número de informações encontradas pelo detector, havendo necessidade de uma separação extremamente eficiente, o que pode ser

agravado com as diferentes fontes de matéria-prima utilizadas e o uso de blendas, além de não permitir a análise simultânea do glicerol.

A técnica de CG vem se desenvolvendo no decorrer dos anos, principalmente com a evolução das colunas capilares de sílica, e deve-se a estes dois componentes principais o grande conhecimento das composições lipídicas, não esquecendo é claro, o grande progresso dos *softwares* e evolução dos computadores (Visentainer e Franco, 2006). No caso específico do biodiesel, a CG é empregada para avaliação do teor de éster do combustível, onde se obtém a massa dos ésteres que compõem a amostra comparando as áreas dos picos com um padrão interno, utilizado como referência (Lôbo, Ferreira e Cruz, 2009). Além disso, a técnica é atualmente utilizada pelas normas EN 14103 e ASTM D 6751 com detector de ionização de chama (DIC) para análise de glicerol livre e mono, di e triglicerídeos. A CG-DIC foi desenvolvida e aplicada por diversos autores, tanto para a identificação, como quantificação de EMAGs em óleos utilizados para produção de biodiesel por apresentar boa precisão, exatidão e ser considerada rápida (Schober, Seidl e Mittelbach, 2006; Monteiro *et al.*, 2008; Lôbo, Ferreira e Cruz, 2009).

## **2.4 Controle de qualidade do biodiesel**

Falhas no processo de transesterificação ou de purificação permitem a presença de substâncias, que em determinadas concentrações podem comprometer o funcionamento e a durabilidade dos motores. Como quase a totalidade dos processos de obtenção, utiliza metanol ou etanol em excesso e algum tipo de catalisador inorgânico, é grande a possibilidade de observar no biodiesel algum resíduo dessas substâncias.

O biodiesel ideal seria aquele constituído na sua totalidade de mono ésteres alquílicos, porém, entende-se que a presença de tri, di e monoglicerídeos podem ocorrer mesmo nos processos mais avançados de produção. Tais substâncias causam aumento sensível da viscosidade e principalmente aumento da glicerina total, o que resulta em resíduos acentuados de carbono devido a maior dificuldade de combustão das estruturas mais complexas dos glicerídeos (Fernando *et al.*, 2007). A presença de glicerina em excesso é mais grave quando o combustível fica em repouso, armazenado no

tanque do veículo, principalmente em temperaturas abaixo de 20°C, onde decanta e pode causar entupimento dos filtros, acelerando o desgaste de todo sistema de combustão (Bansal *et al.*, 2008).

Zagonel, Zamora e Ramos (2004), monitoraram a conversão de trioléina através da técnica de FTIR e comprovaram que a conversão total dos triglicerídeos em monoésteres, é algo que deve ser muito bem controlado para obtenção de um produto de qualidade. Com o passar dos anos outros métodos foram desenvolvidos para acompanhar a presença destes compostos, utilizando de técnicas eletroanalíticas (Luetkmeyer *et al.*, 2010; Pegas *et al.*, 2010) ou cromatográficas (Foglia *et al.*, 2004; Dermibas, 2006; Froehmer, Leithold e Júnior, 2007; Monteiro *et al.*, 2008).

A presença de metanol ou etanol compromete peças metálicas, principalmente de alumínio e suas ligas, causando corrosão, que é acentuada pela presença de água (Felizardo *et al.*, 2007). Além de influenciar significativamente no ponto de fulgor, diminuindo abaixo do limite mínimo estabelecido, de 130°C, atrasando o ponto de ignição da mistura, podendo reduzir em até 20,0 % a potência do motor em rotações maiores e conseqüentemente produz elevação do consumo (Anand, Sharma e Mehta, 2011). O ponto de fulgor também pode ser modificado pela presença de triglicerídeos, neste caso, provocando um aumento na concentração destas substâncias, porém as normas ASTM e EN não impõem valores máximos, apenas exigem o seu controle (Fernando *et al.*, 2007).

A presença de umidade pode causar ou acelerar processos de corrosão, além disso, algo que pode ser considerado ainda mais grave, é a tendência em hidrolisar os ésteres metílicos ou etílicos, principalmente durante longos períodos de armazenamento, levando a formação de AGLs que poderão causar aumento da acidez e do teor de metanol, no caso do biodiesel de ésteres metílicos ou do etanol, no biodiesel de ésteres etílicos, e o que é mais problemático, durante a combustão, empobrece a mistura, dificultando o início do funcionamento e aumentando o nível de fumaça gerado nos gases de escape (Fernando *et al.*, 2007).

O controle da densidade é importante para compensar o menor poder calorífico do biodiesel, segundo Demirbas (2006); Sanli e Canakci (2008) e Lin,

Hsu e Chen (2011) uma densidade mais elevada, significa maior massa de combustível injetada por unidade de volume, o que enriquece a mistura e proporciona mais potência. O uso de blends de biodiesel com diesel de petróleo, segundo Alptekin e Canacki (2009), melhorou a densidade a partir da adição de 2,0 % de biodiesel de girassol, soja, canola e algodão em diesel de petróleo, chegando a até 75,0 % de adição, sem comprometer o rendimento dos motores testados.

A temperatura de destilação de 90,0 % da amostra, também é uma importante propriedade do controle de qualidade do biodiesel, pois a volatilidade uniforme dos componentes garante um funcionamento constante do motor. As pressões de vapor e os pontos de ebulição dos ésteres metílicos podem ser propostos como parâmetros para avaliar se aquela mistura é ideal para uso como combustível ou se necessita de algum tipo de aditivo. Este controle pode ser efetuado por técnicas de destilação laboratoriais, nos quais se verifica a destilação de pelo menos 90,0 % do volume da amostra, verificando assim os intervalos de temperatura. Também podem ser usadas técnicas mais avançadas e rápidas como Análise Termogravimétrica (TGA) que necessita de menor volume de amostra, e pode dar o resultado em tempo até dez vezes menor do que as técnicas convencionais de destilação (Goodrum, 2002).

É importante ressaltar que, quando o biodiesel apresenta boa qualidade atendendo a grande maioria das especificações mínimas estabelecidas, permite que seja usado integralmente na forma pura ou constituindo misturas nas mais variadas porcentagens (Alptekin e Canacki, 2009).

As mais variadas origens como óleo de amêndoas (Gumus, 2010), cártamo, colza e palma (Goodrum, 2002), não são importantes, pois, uma vez atendendo aos padrões de qualidade, poderão ser utilizados sem que haja alterações em sistemas de injeção ou nos componentes mecânicos dos motores diesel em geral.

### 3 Materiais e Métodos

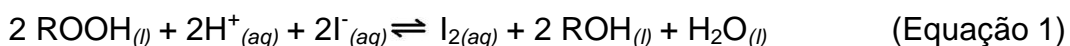
#### 3.1 Amostragem

Os óleos e gorduras residuais de origem bovina e de frangos foram obtidos de dois estabelecimentos que comercializam assados da cidade de Apucarana-PR. Em ambos são usados fornos a gás independentes para frangos e carnes bovinas, em alguns casos, misturadas com pequenas quantidades de carnes suínas. Os resíduos foram recolhidos em recipientes de polietileno, em datas aleatórias e quantidades variadas. Levados ao laboratório foram aquecidos a cerca de 40°C, passados por peneiras (60 *mesh*) e filtrados com filtro comercial 100,0 % polipropileno. Após aproximadamente 45 dias de recolhimentos aleatórios foram misturados e armazenados em recipientes de polietileno opacos, à temperatura ambiente e ao abrigo da luz. Também foram utilizadas amostras de óleos de soja residual de frituras de origem doméstica, que passaram pelo processo de filtração e armazenamento descrito.

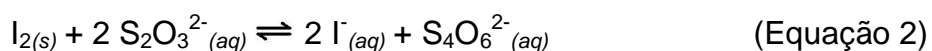
#### 3.2 Caracterização físico-química dos óleos e gorduras residuais

##### 3.2.1 Índice de peróxido por titulação iodométrica (IP)

Solubilizou-se cerca de 5,0 g ± 0,1 mg de óleo, em 30,0 mL de uma mistura de ácido acético:clorofórmio (3:2 v/v) em erlenmeyer com rolha, adicionou-se excesso de iodeto na amostra, este reagiu com os peróxidos presentes para formação de I<sub>2</sub> (Equação 1).



Na forma de I<sub>2</sub> a solubilidade em água é baixa, mas com excesso de iodeto ocorre a formação de triiodeto (I<sub>3</sub><sup>-</sup>) que é muito solúvel. O iodo formado foi titulado com tiosulfato de sódio (0,01 mol L<sup>-1</sup>) na presença solução de amido (0,70% m/v) como indicador (Equação 2).



As amostras foram conservadas ao abrigo da luz, tampadas e na temperatura de 20°C em estufa termostatizada (Marca Solab – DBO 20) durante

o procedimento minimizando as perdas de iodo, e consequentes erros de titulação (Jeffery *et al.*, 1992; Gómez *et al.*, 2011; Hage e Carr, 2012).

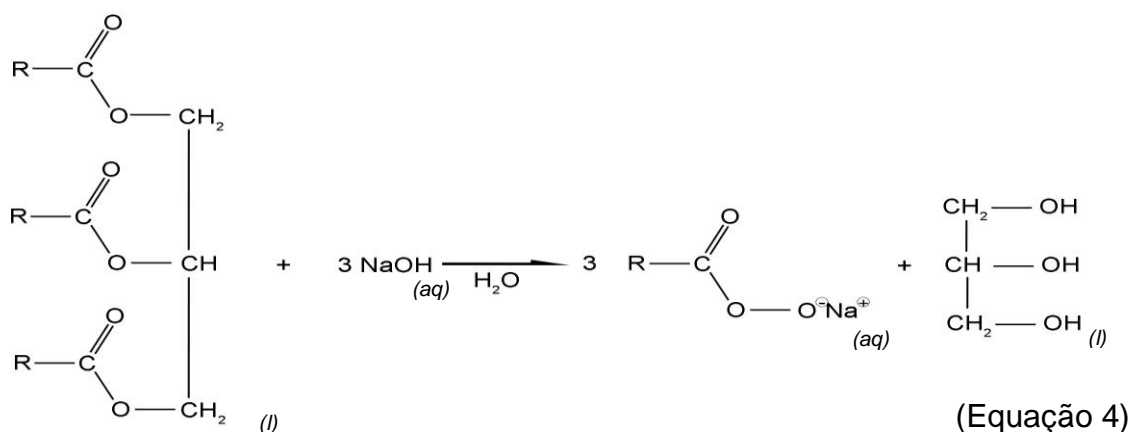
### 3.2.2 Índice de acidez (IA)

As amostras de óleos foram tituladas em triplicatas usando-se 0,5 g ± 0,1 mg em erlenmeyer de 125 mL, onde adicionou-se 10,0 mL de uma mistura 1:1 (v/v) de etanol:éter etílico para solubilização do óleo e gotas de fenolftaleína (0,1% em etanol) como indicador. Procedeu-se a titulação dos ácidos graxos livres com solução aquosa de KOH 0,01 mol L<sup>-1</sup> (Equação 3), devidamente padronizada com solução de biftalato de potássio (AOCS, 1998; ANVISA, 2005; Alptekin e Canakci, 2009).



### 3.2.3 Índice de saponificação (IS)

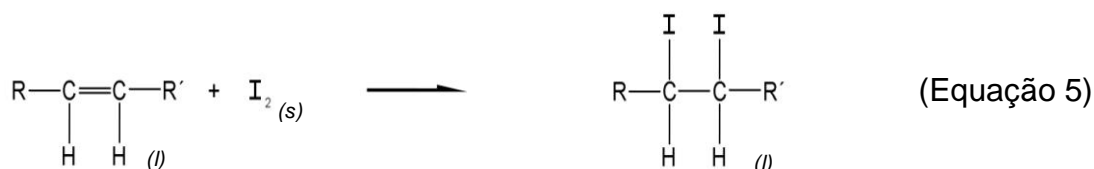
Para a análise em triplicata usou-se 1,0 g ± 0,1 mg de óleo ou gordura, em balões de fundo chato e junta esmerilhada 24/40 com capacidade de 100,0 mL. Adicionou-se 20,0 mL de solução alcoólica de KOH (50 g L<sup>-1</sup> em etanol) e aqueceu-se sob refluxo por 90 min (Equação 4). Após o esfriamento, titulou-se o KOH excedente com solução de HCl 1,0 mol L<sup>-1</sup>, previamente padronizada usando fenolftaleína como indicador. Para cada amostra preparou-se também um branco contendo apenas a solução de KOH alcoólico (ISO, 1978).





### 3.2.4 Índice de iodo (I<sub>I</sub>)

Para a determinação em triplicata, adicionou-se 0,25 g ± 0,1 mg de óleo ou gordura, em erlenmeyer de 250,0 mL, adicionando-se 10,0 mL de hexano para solubilização e em seguida, 20,0 mL de reagente de Wijs (Equação 5). Tampou-se e agitou-se mantendo em estufa a 20°C, no escuro por 30 min. Adicionou-se 10,0 mL de solução de KI a 15,0% (m/v), 100 mL de água destilada recém fervida e fria e titulou-se com solução de tiosulfato de sódio 0,10 mol L<sup>-1</sup>, usando-se solução de amido (0,70% m/v) próximo ao ponto final, como indicador (Equação 2) (ISO, 1978).

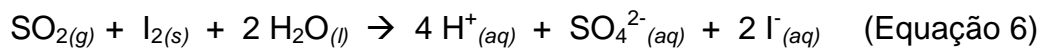


### 3.2.5 Análise no infra-vermelho (IV)

Foram realizadas análises em um equipamento FTIR BOMEM-MB-100- Hartmann&Braun (Québec-Canadá), em janela de NaCl, com varredura de 4000 a 500 cm<sup>-1</sup>, com o objetivo de confirmação de bandas de vibração características de: duplas ligações trans (bandas fortes entre 980 – 960 cm<sup>-1</sup>), grupos carboxila livres (duas bandas bem definidas em 1650 e 1400 cm<sup>-1</sup>), grupos peróxidos (duas bandas bem definidas em 1125 e 1100 cm<sup>-1</sup>) (Silverstein, Webster e Kiemle, 2007).

### 3.2.6 Análise de umidade por Karl Fischer (KF)

Utilizou-se a titulação de Karl-Fischer para a determinação do teor de água, através de um titulador semi-automático (QUIMIS modelo Q349) (Akoh e Min, 2008). O método é baseado na titulação potenciométrica, com detecção por eletrodo de platina. A reação clássica de Karl Fischer é baseada na reação de Bunsen usada para determinação de dióxido de enxofre em solução aquosa (Equação 6) (Hage e Carr, 2012; Skoog, Holer e West, 2009).



O reagente Karl-Fischer, composto de iodo, dióxido de enxofre e metanol, sem piridina (marca Vetec) sendo a estequiometria da reação entre água e iodo na razão 1:1. O método baseou-se na norma ASTM D6304 (ANP, 2008), usando-se como solvente clorofórmio/metanol (3:1 v/v). Inicialmente calibrou-se o reagente de Karl Fischer com cerca de 20 µL de água, usando-se micro seringa previamente aferida em balança com precisão de 0,1 mg. Em seguida foram tituladas amostras de biodiesel em triplicatas com cerca de 0,2000 ± 0,1 mg, com a inserção da amostra diretamente no copo reator para evitar umidade.

### 3.3 Preparação dos ésteres metílicos para quantificação

Foram utilizados quatro métodos de transesterificação descritos na literatura para identificação e quantificação dos ácidos graxos presentes nas amostras. Desses dois métodos de catálise básica e dois métodos de catálise ácida, com o objetivo de avaliar a melhor resposta para cada tipo de óleo, e uma melhor caracterização e quantificação dos possíveis ácidos graxos livres.

Todos os métodos utilizaram tubos de vidro pyrex de 15x150 mm com tampa rosqueável e anel de vedação de silicone, usando balança analítica previamente calibrada com precisão de 0,1 mg, contendo o padrão interno tricosanato de metila (Sigma-Aldrich). A solução do padrão interno foi preparada na concentração de 1,0 mg mL<sup>-1</sup> em heptano, adicionada no recipiente de transesterificação, o solvente foi evaporado sob fluxo de nitrogênio e os tubos armazenado em freezer a - 15°C.

#### 3.3.1 Método descrito por Bannon *et al.* (1982) (BA)

Foram pesados aproximadamente 150 mg de óleo, adicionados 5,0 mL de solução de metóxido de sódio (NaOMe - 0,25 mol L<sup>-1</sup>) em metanol:éter etílico 1:1 (v/v) e a mistura agitada manualmente por 2 minutos. Após foram adicionados 3,0 mL de heptano e 15,0 mL de solução saturada de cloreto de

sódio. A mistura foi novamente agitada vigorosamente manualmente por 15 segundos e após a separação das fases, foi coletada com micropipeta a fase superior contendo os ésteres metílicos de ácidos graxos e armazenados, em tubo ependorf sob refrigeração, para análise no CG.

### **3.3.2 Método descrito pela ISO 5509 (1978) (ISO)**

Foram pesados aproximadamente 1,0 g de óleo, adicionados 10,0 mL de heptano e agitado manualmente até solubilização. Em seguida foram adicionados 0,50 mL de solução de NaOH 2,0 mol L<sup>-1</sup> em metanol e novamente agitado manualmente por 20 segundos. Após separação das fases, o sobrenadante foi coletado com micropipeta e armazenado em tubos ependorf sob refrigeração para análise no CG.

### **3.3.3 Método descrito por Hartman e Lago (1973) (HL)**

Foram pesados cerca de 250 mg de óleo em um tubo de esterificação, adicionou-se 5,0 mL de solução de NaOH 0,50 mol L<sup>-1</sup> em metanol e a mistura foi levada para aquecimento em banho termostatizado (Quimis – Modelo G334M28) por 5 minutos a 90°C. Após foram adicionados 15,0 mL do reagente de esterificação (preparado a partir da mistura de 2,0 g de cloreto de amônio, 60,0 mL de metanol e 3,0 mL de ácido sulfúrico concentrado, aquecidos por aproximadamente 15 minutos), a mistura foi aquecida a 90°C no banho termostatizado por mais 3 minutos e, após esfriar, foi transferida para um funil de separação juntamente com 25,0 mL de éter de petróleo e 50,0 mL de água deionizada. Após agitação e separação das fases, descartou-se a fase aquosa. Adicionou-se 25,0 mL de água deionizada à fase orgânica, agitou-se e após a separação das fases, a aquosa foi descartada e o procedimento repetido. A fase orgânica foi coletada, o solvente evaporado em evaporador rotativo (Ika – HB05CN) e o resíduo de solvente removido sob fluxo de nitrogênio. Os ésteres metílicos foram solubilizados em heptano, armazenados em tubos ependorf sob refrigeração para posterior injeção no CG.

### 3.3.4 Método descrito por Jham *et al.* (1982) (JA)

Foram transferidos cerca de 40 mg de óleo para um tubo, adicionado 1,0 mL de uma solução de KOH 0,50 mol L<sup>-1</sup> em metanol e aquecidos em banho a 100°C por 5 minutos. Após foram adicionados 400 µL de HCl em metanol aquoso (4:1 v/v). A mistura foi aquecida em um banho a 100°C por 15 minutos. Resfriou-se o tubo e em seguida foram adicionados 2,0 mL de água deionizada, 3,0 mL de éter de petróleo e agitou-se manualmente por 5 s. Após a coleta do sobrenadante, adicionou-se mais 3,0 mL de éter de petróleo ao tubo, este foi agitado, coletado e adicionado à fração anterior. O solvente foi evaporado em evaporador rotativo (Ika – HB05CN) e os ésteres foram redissolvidos em 500 µL de clorofórmio para posterior injeção no CG.

### 3.4 Análise cromatográfica dos ésteres

Os ésteres metílicos de ácidos graxos foram separados em um cromatógrafo a gás CP-3380 (Varian, EUA), equipado com detector de ionização de chama e coluna capilar de sílica fundida CP-7420 (100 m, 0,25 mm e 0,25 µm i.d., 100% cianopropil ligado, Varian, EUA) (Martin *et al.*, 2008). As vazões dos gases foram de 1,4 mL min<sup>-1</sup> para o gás de arraste (H<sub>2</sub>); 30,0 mL min<sup>-1</sup> para o gás auxiliar (N<sub>2</sub>) e, 30,0 e 300,0 mL min<sup>-1</sup> para o gás H<sub>2</sub> e para o ar sintético da chama, respectivamente.

A razão de divisão da amostra (*split*) foi de 1/80 e as temperaturas do injetor e detector foram 235°C. A rampa de temperatura da coluna foi de 170°C por 6 minutos, sendo então elevada para 230°C a uma taxa de 3°C min<sup>-1</sup>, assim permanecendo nesta temperatura por 2 minutos. O tempo total de análise foi de 28 minutos. As áreas dos picos foram determinadas pelo *software* Star (Varian).

As injeções foram realizadas em triplicata em volumes de 1,0 µL. A identificação dos ácidos graxos foi baseada na comparação dos tempos de retenção com os dos ésteres metílicos das misturas padrão contendo os isômeros geométricos dos ácidos linoléico (Sigma) e alfa-linolênico, e nos valores de comprimento equivalente da cadeia (ECL), conforme o método descrito por Visentainer (2012).

### 3.5 Quantificação dos ésteres metílicos

As quantificações foram efetuadas em relação ao padrão interno, tricosanoato de metila (23:0Me). Para a determinação da quantidade dos AG identificados nas amostras de óleos e gorduras em miligrama/grama, utilizou-se a equação 1 (Visentainer e Franco, 2006; Visentainer, 2012).

$$M_X = \frac{A_X \cdot M_P \cdot F_{CT}}{A_P \cdot M_A \cdot F_{CEA}} \quad (\text{Equação 7})$$

onde:

$M_X$  = Massa do ácido graxo X em mg g<sup>-1</sup> de óleo ou gordura

$M_P$  = Massa do padrão interno em miligramas

$M_A$  = Massa da amostra em gramas

$A_X$  = Área do ácido graxo X

$A_P$  = Área do padrão interno

$F_{CT}$  = Fator de correção teórico

$F_{CEA}$  = Fator de conversão éster metílico para ácido graxo

Os resultados obtidos na quantificação dos ésteres metílicos foram submetidos à análise de variância (ANOVA) a 5% de probabilidade, pelo teste de Tukey, através do *software* Statistic (SPSS for Windows, versão 13.0).

### 3.6 Síntese das amostras de biodiesel

#### 3.6.1 Biodiesel metílico obtido por catálise básica

Realizou-se a transesterificação com cerca de 250,0 g de cada óleo através da catálise básica, para a qual se dissolveu hidróxido de potássio em metanol anidro (1,25 % m/v). A reação ocorreu observando-se uma razão molar de 6:1 do metanol sob refluxo, com agitação de 800 rpm através de um agitador magnético com aquecimento e temperatura controlada em 60 ± 2°C durante 20 min (Sanli e Canacki, 2008).

Após a transesterificação, as misturas foram deixadas em repouso por 10 min para decantação em funil de separação do tipo pêra de 500,0 mL. A

fase de glicerina com excesso de metanol foi separada e a fase de ésteres foi lavada, inicialmente com 200 mL de solução aquosa a 2,0 % de ácido acético a 80°C e posteriormente por mais duas vezes com 200 mL de água destilada a 80°C com agitação no funil. Após a decantação completa da fase aquosa ao final da última lavagem por uma hora, o biodiesel foi filtrado através de coluna com sulfato de sódio anidro e armazenado em frascos de vidro âmbar a temperatura ambiente.

### **3.6.2 Biodiesel etílico obtido por catálise básica**

Na transesterificação por catálise básica dissolveu-se hidróxido de potássio em etanol anidro, para obtenção de etilato de potássio (1,0 % m/v), observando-se uma razão molar de 9:1 do etanol para a reação em sistema aberto, sob agitação em agitador magnético com aquecimento e temperatura controlada em  $40 \pm 2^\circ\text{C}$ .

Após a transesterificação, foram adicionados 50 mL de água destilada em temperatura ambiente e as misturas foram deixadas em repouso por 24 horas para decantação em funil de separação do tipo pêra. A fase constituída por água, excesso de etanol e glicerina foi separada, e a fase de ésteres foi lavada, inicialmente com 200 mL de solução aquosa a 2,0 % de ácido acético a 80°C e posteriormente por mais duas vezes com 200 mL de água destilada a 80°C com agitação no funil. Após a decantação completa da fase aquosa ao final da última lavagem por uma hora, o biodiesel foi filtrado através de coluna com sulfato de sódio anidro e armazenado em frascos de vidro âmbar a temperatura ambiente.

### **3.6.3 Biodiesel etílico via catálise ácida e básica**

Na catálise ácida dissolveu-se  $\text{AlCl}_3$  (cloreto de alumínio) a 0,50 % (m/v) e o ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) a 1,75 % (m/v) em etanol anidro, observando-se uma razão molar de 12:1 do etanol para transesterificação em sistema fechado sob refluxo à temperatura de  $80 \pm 2^\circ\text{C}$  durante 180 min sob agitação

magnética. Após a reação as misturas foram deixadas em repouso entre 1 e 2 horas em funil de decantação do tipo pêra para a separação das fases.

O uso do cloreto de alumínio pode ajudar a diminuir a disponibilidade da água presente nos óleos residuais, uma vez que os íons  $\text{Al}^{3+}$  tem facilidade em formar complexos hidratados  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  que estabelecem uma série de equilíbrios, favorecendo a liberação de prótons, aumentando assim a ação catalítica dos íons  $\text{H}^+$  e conseqüentemente melhorando a performance da síntese ácida, uma vez que o ácido sulfúrico utilizado apresenta uma quantidade de água em média de 2 % (Lee, 1999).

Separando-se a glicerina e o excesso de etanol, a mistura de ésteres foi então submetida a uma catálise básica em sistema aberto, sob agitação magnética em béquer de 500 mL por 20 min a  $40 \pm 2^\circ\text{C}$ , usando uma solução de NaOH em etanol 2,0 % (m/v) e observado agora uma razão molar de 9:1 para o etanol e o óleo. Após a reação, adicionou-se 50 mL de água destilada a temperatura ambiente e um novo período de decantação de 24 horas. Após, repetiu-se o procedimento de lavagem e filtração como descrito anteriormente na catálise básica (item 3.6.1).

Após todos os procedimentos de purificação, independente do tipo de catálise que foi utilizada, as massas das amostras do biodiesel obtidas foram aferidas para observação do rendimento. Além do armazenamento em frascos de vidro âmbar de 250 mL e 50 mL sob refrigeração em geladeira, parte foi armazenada em freezer a  $-15^\circ\text{C}$  em tubos ependorf.

### **3.7 Caracterização físico-química das amostras de biodiesel**

Para comercialização, o biodiesel de qualquer origem, precisa estar em conformidade com uma série de características físico-químicas estabelecidas pela ANP (Agência Nacional de Petróleo e Gás Natural) (ANP, 2008; ANP, 2013), de forma a garantir um melhor funcionamento e durabilidade dos motores diesel, dispensando qualquer procedimento de adaptação. Neste trabalho foram avaliados:

### **3.7.1 Viscosidade cinemática ( $\nu$ )**

Utilizou-se um viscosímetro microprocessado (QUIMIS, modelo Q860M26). Para garantir a temperatura do biocombustível durante a medida acoplou-se um sistema de circulação ultra termostaticado (SOLAB), para estabilização da temperatura das amostras em  $20,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$  e  $40,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ . O equipamento foi previamente calibrado através de um padrão de glicerina p.a. (Vetec, 99,9% de pureza), conforme recomendação do fabricante.

### **3.7.2 Ponto de fulgor e ponto de combustão**

Utilizou-se um aparelho de ponto de fulgor vaso aberto do tipo Cleveland, (QUIMIS modelo Q292) que atende a norma ASTM D92 (Monteiro *et al.*, 2008; ANP, 2008) para todos os derivados de petróleo com ponto de fulgor acima de  $79^\circ\text{C}$ .

### **3.7.3 Densidade**

Utilizou-se um conjunto de densímetros (Mercúrio, com certificação do INMETRO no. 14438426), de acordo com a NBR 7148 (ANP, 2008) em conjunto com sistema de circulação (SOLAB), ultra termostaticado a  $15,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ , que mantinha a amostra na temperatura de análise através de um sistema de camisa, por onde circulava a água de refrigeração.

### **3.7.4 Índice de acidez (IA)**

As amostras foram analisadas utilizando o mesmo método descrito para os óleos residuais, utilizando quadruplicatas na titulação.



### **3.7.5 Índice de iodo (I<sub>I</sub>)**

As determinações do índice de iodo foram realizadas em triplicata, baseado no procedimento descrito pela ISO (1978), utilizando o mesmo método descrito para os óleos residuais.

### **3.7.6 Umidade por Karl Fischer (KF)**

Utilizou-se a titulação de Karl Fischer para a determinação do teor de água no biodiesel, através de um aparelho semi automático (QUIMIS modelo Q349), com o mesmo procedimento usado nos óleos residuais (Item 3.2.6).

### **3.7.7 Temperaturas de destilação – recuperação de 90 %**

Utilizou-se um destilador de solventes (QUIMIS modelo Q286), que atende as normas ASTM D-86 e ABNT MB-45 que foi substituída pela ASTM D1160 (Monteiro *et al.*, 2008) e NBR-9619 (ANP, 2008). Utilizou-se 100,0 mL de amostra do biodiesel iniciando-se o aquecimento gradativo da mesma e mantendo-se a elevação de temperatura a taxa de 10-15°C min<sup>-1</sup>, até recuperação de 90 % do volume destilado, anotando-se então a temperatura final no volume recuperado.

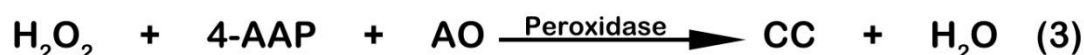
### **3.7.8 Determinação do glicerol livre (GL)**

Utilizou-se um método enzimático com detecção colorimétrica. O teor de GL foi obtido primeiro através da sua extração a partir de 400 µL de biodiesel em uma mistura de 800 µL de etanol absoluto, 800 µL de água destilada e 1600 µL de heptano. Essa mistura foi agitada em tubos de centrífuga em polietileno de 14 mL com tampa rosqueável por 1 min e em seguida obteve-se a separação das fases em centrífuga a 3.500 rpm durante 2 min. Retirou-se então 10 µL da fase inferior do extrato aquoso e adicionou-se 1000 µL do *kit* enzimático, diretamente em uma cubeta de capacidade de 1,5 mL. A mistura foi então

agitada, deixada em repouso em estufa BOD (Nova Ética, modelo 411D) a  $37 \pm 1$  °C durante 10 minutos para completa reação enzimática e desenvolvimento de cor para leitura em 505 nm, em um espectrofotômetro UV/VIS/NIR Shimadzu Lambda 750 de feixe duplo (Luetkmeyer *et al.*, 2010; Valdez *et al.*, 2012).

O processo enzimático envolveu três etapas (Figura 7), nas quais o glicerol, na presença de adenosina trifosfato (ATP) e da enzima glicerol-quinase (GK) produz adenosina difosfato (ADP) e glicerol-3-fosfato (G-3-P) (reação 1) que, na presença de outra enzima, a glicerol-3-fosfato oxidase (GPO) e oxigênio, produz di-hidroxiacetonafosfato (DAP) e peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ) (reação 2). Finalmente, na presença de uma peroxidase, um aceptor de oxigênio (AO) e a 4-aminoantipiridina (4-AAP), são formados a água e um composto colorido (CC) (reação 3), que pode ser determinado espectrofotometricamente (Valdez *et al.*, 2012).

O *kit* enzimático foi fornecido pela Bioclin (Quibasa), sendo constituído por ATP ( $0,250 \text{ mmol L}^{-1}$ ), cloreto de magnésio ( $15 \text{ mmol L}^{-1}$ ), GK ( $1500 \text{ U L}^{-1}$ ) e GPO ( $4000 \text{ U L}^{-1}$ ) tudo preparado em tampão PIPES pH 7,0 ( $100 \text{ mmol L}^{-1}$ ).



**Figura 7.** Reações enzimáticas envolvidas na conversão do glicerol em hidroxiacetonafosfato pela ação sequencial das enzimas glicerol-quinase (GK) e glicerol-3-fosfato oxidase (GPO).

Fonte: Valdez *et al.*, 2012.

### 3.7.9 Determinação do glicerol total (GT)

Utilizou-se o mesmo método enzimático descrito em 3.7.8, porém realizou-se uma nova etapa de transesterificação para liberação de todo o glicerol ainda combinado na forma de mono, di e triacilgliceróis que pudessem estar presentes nas amostras de biodiesel sintetizadas. Para isso, em um tubo de vidro pyrex de 15 x 150 mm com tampa rosqueável e anel de vedação de silicone, utilizou-se  $0,5000 \pm 0,0001$  g de biodiesel e 2,0 mL de solução de KOH a 3,0 % em etanol anidro, que foram colocados em banho-maria a 65°C por 30 min com agitações constantes para completa reação. Após esse tempo, 100 µL de ácido acético foram adicionados para neutralização, em seguida 2,0 mL de água destilada e 2,0 mL de heptano com agitação por 2 min para completa extração do glicerol formado. Os tubos foram deixados em repouso por 15 min para esfriamento e completa separação das fases, seguido de centrifugação a 5000 rpm por 2 min (Pegas *et al.*, 2010). Foram então extraídos 10 µL da fase mais densa e adicionado o *kit* enzimático, procedendo da mesma maneira que foi analisado o GL (Luetkmeyer *et al.*, 2010; Valdez *et al.*, 2012).

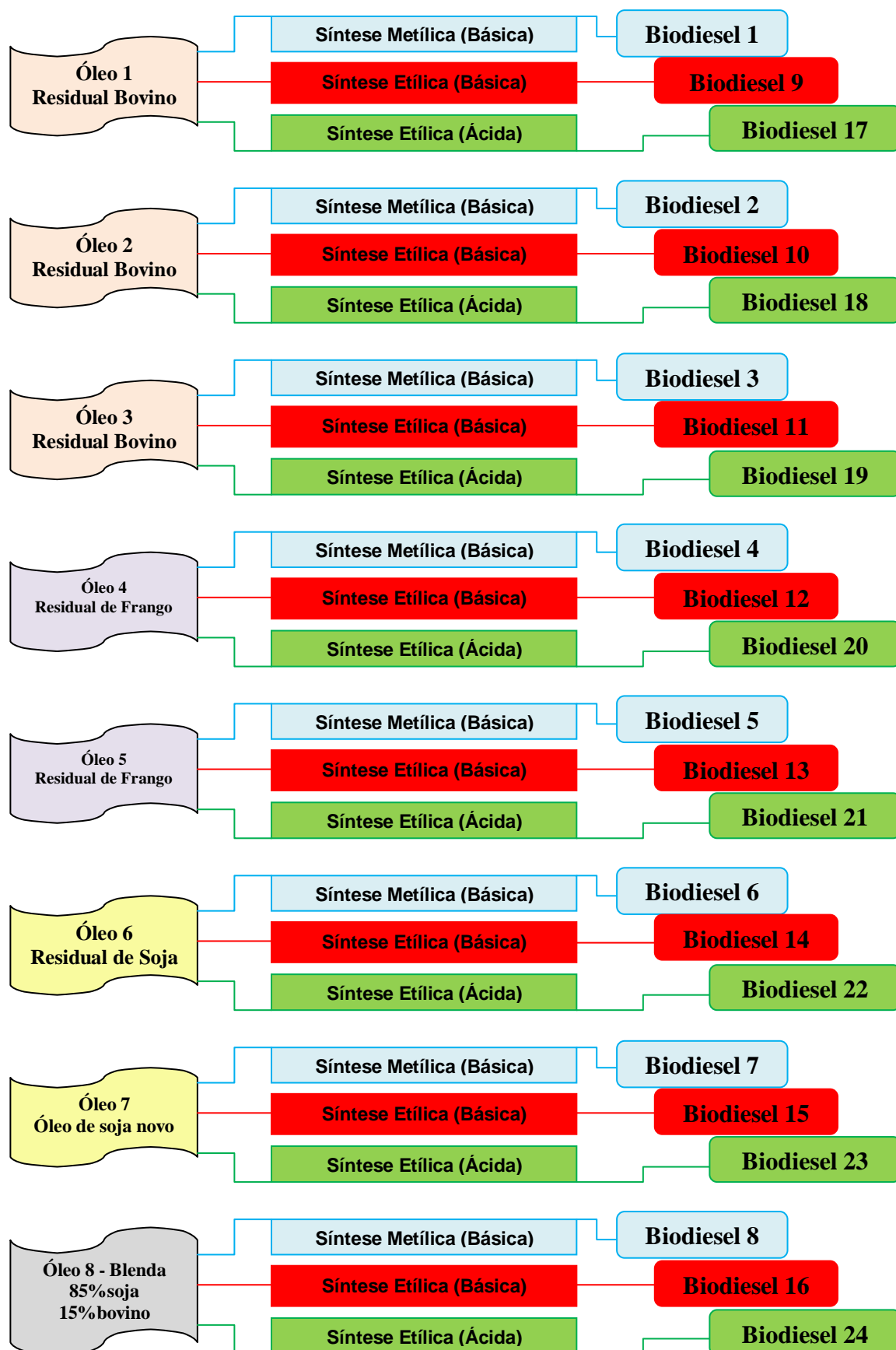
As curvas de calibração para leituras de glicerol livre e total foram obtidas usando solução padrão de glicerol em faixas de concentração de  $5,00 \times 10^{-5}$  % (m/m) e  $3,00 \times 10^{-4}$  % (m/m) (Anexo VIII).

### 3.8 Amostras de biodiesel produzidas

A partir dos óleos residuais bovinos e de frangos que foram caracterizados e quantificados em EMAGs, do óleo de soja novo e da blenda (mistura constituída de 85,0 % de óleo de soja residual e 15,0 % de gordura animal residual), foram sintetizadas amostras de biodiesel a partir das três rotas de síntese propostas (Figura 8). As amostras foram denominadas de Bio1 a Bio24 (Tabela 1). A amostra Bio25 foi fornecida pela BsBIOS (Marialva – PR) como amostra de referência em relação aos parâmetros físico-químicos que foram determinados.

### **3.9 Rendimento do biodiesel**

Estudou-se o rendimento, em massa, do biodiesel obtido após todas as etapas de purificação, a partir da massa de óleo utilizada no processo de transesterificação. Para isso, antes de cada síntese, aferiu-se a massa de óleo residual em balança analítica diretamente no próprio balão da reação, e após todas as etapas, e do processo de filtração, verificou-se a massa total de biodiesel obtido.



**Figura 8.** Fluxograma das amostras de biodiesel produzidas a partir de oito amostras de óleos e três rotas catalíticas.

**Tabela 1.** Amostras de biodiesel produzidas, óleo de origem utilizado, tipo de catálise na obtenção e o tipo de álcool utilizado na catálise.

Amostras de biodiesel	Origem do Óleo	Catálise	Álcool
Bio1 = Biodiesel 1	Bovino	Básica	Metanol
Bio2 = Biodiesel 2	Bovino	Básica	Metanol
Bio3 = Biodiesel 3	Bovino	Básica	Metanol
Bio4 = Biodiesel 4	Frango	Básica	Metanol
Bio5 = Biodiesel 5	Frango	Básica	Metanol
Bio6 = Biodiesel 6	Soja	Básica	Metanol
Bio7 = Biodiesel 7	Soja	Básica	Metanol
Bio8 = Biodiesel 8	Bovino/Soja	Básica	Metanol
Bio9 = Biodiesel 9	Bovino	Básica	Etanol
Bio10 = Biodiesel 10	Bovino	Básica	Etanol
Bio11 = Biodiesel 11	Bovino	Básica	Etanol
Bio12 = Biodiesel 12	Frango	Básica	Etanol
Bio13 = Biodiesel 13	Frango	Básica	Etanol
Bio14 = Biodiesel 14	Soja	Básica	Etanol
Bio15 = Biodiesel 15	Soja	Básica	Etanol
Bio16 = Biodiesel 16	Bovino/Soja	Básica	Etanol
Bio17 = Biodiesel 17	Bovino	Ácida/Básica	Etanol
Bio18 = Biodiesel 18	Bovino	Ácida/Básica	Etanol
Bio19 = Biodiesel 19	Bovino	Ácida/Básica	Etanol
Bio20 = Biodiesel 20	Frango	Ácida/Básica	Etanol
Bio21 = Biodiesel 21	Frango	Ácida/Básica	Etanol
Bio22 = Biodiesel 22	Soja	Ácida/Básica	Etanol
Bio23 = Biodiesel 23	Soja	Ácida/Básica	Etanol
Bio24 = Biodiesel 24	Bovino/Soja	Ácida/Básica	Etanol
Bio25 = Biodiesel 25	Bovino/Soja	Básica	Metanol

## 4 Resultados e Discussão

### 4.1 Caracterização dos óleos residuais

A caracterização de alguns aspectos físico-químicos dos óleos residuais, para obtenção de biodiesel, foi útil para avaliar a possível degradação dos mesmos em função dos processos aos quais foram submetidos. Esta degradação pode influenciar em um decréscimo no rendimento da obtenção dos ésteres. No caso dos óleos bovinos e do sebo utilizado na blenda, a temperatura do interior do forno, onde os resíduos ficavam acumulados chegou a 180°C, e nos assadores exclusivos de frangos, a temperatura superou 200°C. Para as amostras de óleo de soja usado, a temperatura média de frituras foi de 160°C.

A determinação da presença de hidroperóxidos em óleos, ajuda na avaliação do nível de degradação, resultante principalmente da exposição a altas temperaturas que foram observadas nas amostras utilizadas. O método de titulação iodométrica foi usado por ser rápido e de baixo custo (Jeffery *et al.*, 1992), é razoavelmente preciso quando estes valores estão acima de 1,0 meq O<sub>2</sub> kg<sup>-1</sup>. O nível de oxidação do óleo de soja refinado é considerado baixo quando o índice de peróxido (IP) está entre 1,0 e 5,0 meq O<sub>2</sub> kg<sup>-1</sup> de óleo, de nível moderado com um IP entre 5,0 e 10,0 meq O<sub>2</sub> kg<sup>-1</sup> de óleo e, com alta oxidação com um IP maior que 10,0 meq O<sub>2</sub> kg<sup>-1</sup> de óleo. As amostras testadas apresentaram elevado IP (Tabela 2), chegando a 89,35 meq O<sub>2</sub> kg<sup>-1</sup> no óleo de origem bovina (amostra O2), sendo os grupos peróxido confirmados pelos espectros de IV, com bandas entre 1125 e 1100 cm<sup>-1</sup>(Figura 9a).

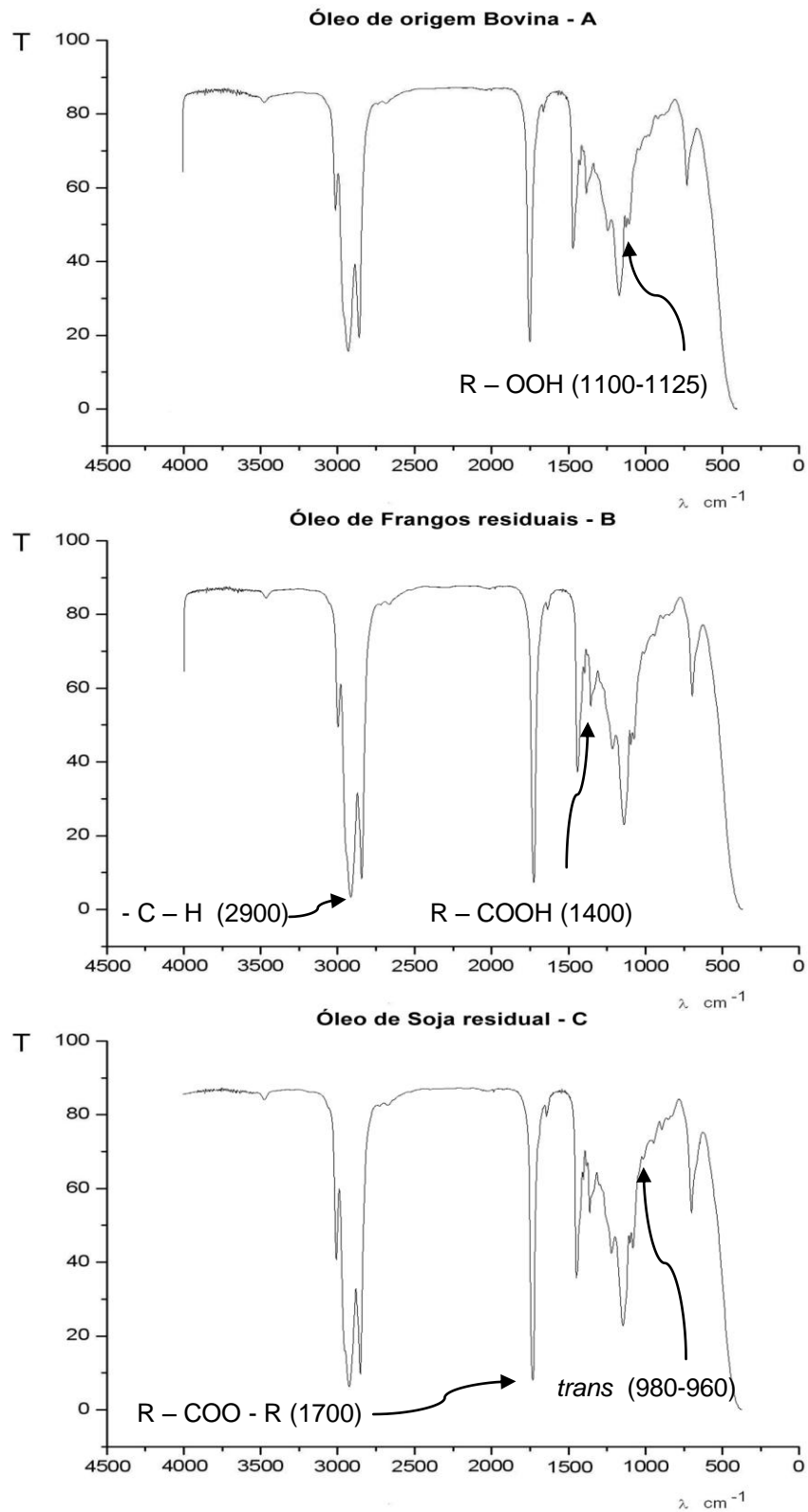
O índice de acidez (IA) é um valor qualitativo dos óleos e gorduras, assim como o IP. Os ácidos graxos livres possuem diversas origens, entre elas as altas temperaturas, caso de todos os óleos residuais utilizados neste trabalho, ou processos de oxidações na presença de peróxidos ou luz (Fernando *et al.*, 2007). A acidez elevada (Tabela 2), quando comparada ao óleo de soja novo (0,20 mg KOH g<sup>-1</sup>) dificulta as reações de transesterificação em catálises básicas, pois os ácidos graxos livres, saponificam na presença dos catalisadores básicos, diminuem o rendimento em biodiesel e consomem o catalisador, prejudicando o andamento da transesterificação.

**Tabela 2.** Parâmetros físico-químicos dos óleos residuais bovinos (O1, O2 e O3), óleos residuais de frangos (O4 e O5), óleo de soja residual (O6), óleo de soja novo (O7) e blenda de 15% sebo bovino residual e 85% soja residual (O8), usados para obtenção de biodiesel.

Amostras de óleo	IP (meq O <sub>2</sub> kg <sup>-1</sup> )	IA (mg KOH g <sup>-1</sup> )	IS (mg KOH g <sup>-1</sup> )	% Éster	InI (g I <sub>2</sub> 100 g <sup>-1</sup> )	KF (ppm)
O1-Óleo Residual Bovino	47,52 ± 2,58	2,25 ± 0,05	180,1 ± 4,4	98,75	109,02 ± 1,23	3315
O2-Óleo Residual Bovino	89,35 ± 3,45	3,41 ± 0,11	171,3 ± 3,8	98,01	108,53 ± 3,59	3480
O3-Óleo Residual Bovino	59,80 ± 1,15	2,29 ± 0,08	187,4 ± 2,3	98,78	112,59 ± 1,16	4130
O4-Óleo Residual de Frango	84,30 ± 4,50	2,28 ± 0,03	182,5 ± 5,4	98,75	107,12 ± 5,17	3698
O5- Óleo Residual de Frango	16,63 ± 1,84	1,80 ± 0,02	177,5 ± 3,5	98,98	112,79 ± 2,38	2867
O6-Óleo Residual de Soja	13,77 ± 1,52	2,15 ± 0,05	184,4 ± 4,7	98,83	121,34 ± 6,45	3974
O7-Óleo de Soja Novo	3,13 ± 0,52	0,20 ± 0,02	196,0 ± 1,8	99,89	135,08 ± 4,69	615,0
O8-Blenda 15/85	43,08 ± 3,15	2,43 ± 0,15	186,5 ± 3,0	98,69	114,12 ± 2,05	3525

IP = Índice de peróxido; IA = Índice de Acidez; IS = Índice de Saponificação; IE = Índice de Éster em porcentagem; InI = Índice de Iodo; KF = Umidade segundo Karl Fischer. Blenda 15/85 = mistura (m/m) de sebo bovino (15%) e óleo de soja residual (85%)





**Figura 9.** Espectro de IV de óleo residual de origem bovina (A), óleo residual de frangos (B) e óleo residual de soja (C).

O índice de saponificação (IS), que consiste na hidrólise completa dos triacilgliceróis em meio alcalino, levando a formação de sais de ácidos graxos, pode ser usado para uma rápida avaliação do potencial de formação dos ésteres. Determinou-se a % Éster através da Equação 8.

$$\% \text{ Éster} = \frac{100 \cdot (IS - IA)}{IS} \quad (\text{Equação 8})$$

De acordo com a Tabela 2, comparados com o óleo de soja novo, que apresenta % éster 99,89 %, os demais óleos destinados à produção de biodiesel apresentaram porcentagem de ésteres inferiores, porém ainda suficientes para obtenção de bons rendimentos na produção de biodiesel. Quanto menor esta porcentagem, a transesterificação possivelmente apresentará um rendimento menor, principalmente no caso das catálises básicas (Liu, McDonald e Wang, 2010).

A redução, com o tempo ou exposição a altas temperaturas, do índice de iodo (I<sub>I</sub>) de amostras de óleos ou gorduras contendo ácidos graxos insaturados pode avaliar o grau de degradação do óleo (Barbosa, 2004; Akoh e Min, 2008; Monteiro *et al.*, 2008). Nas amostras de óleo de soja uma redução média de 11% no índice de iodo do óleo de soja usado (121,34 g I<sub>2</sub> 100 g<sup>-1</sup>) em relação ao novo (135,08 g I<sub>2</sub> 100 g<sup>-1</sup>), provavelmente causada pela exposição à temperatura elevada e também pelo elevado IP (O'Brien, 1998; Akoh e Min, 2008). Os índices de iodo dos óleos de origem bovina e de frangos apresentaram valores bem mais baixos do que as amostras dos óleos de soja. Essa redução também pode ser associada, além das já mencionadas, à presença de menor concentração de ácidos graxos poli-insaturados, conforme apresentado na Tabela 3, uma vez que o óleo de soja novo (amostra O7) apresenta uma média de 522 mg g<sup>-1</sup>, o óleo de soja usado apresentou valores entre 421 e 468 mg g<sup>-1</sup> e as amostras de frangos e bovinos oscilaram entre 182 e 302 mg g<sup>-1</sup>.

**Tabela 3.** Concentração dos ésteres metílicos de ácidos graxos ( $\text{mg g}^{-1}$ ) obtidos em óleos residuais bovinos (Óleos 1, 2 e 3), óleos residuais de frangos (Óleos 4 e 5), óleo de soja residual (Óleo 6) e óleo de soja novo (Óleo 7) empregando diferentes métodos de esterificação.

Amostras	Métodos de Transesterificação				
	(BA)	(ISO)	(HL)	(JA)	
Óleo 1 (O1)	$\Sigma$ EMAGS	256 $\pm$ 2 <sup>A</sup>	260 $\pm$ 5 <sup>A</sup>	255 $\pm$ 4 <sup>A</sup>	246 $\pm$ 1 <sup>B</sup>
	$\Sigma$ EMAGM	383 $\pm$ 2 <sup>C</sup>	399 $\pm$ 5 <sup>A</sup>	390 $\pm$ 2 <sup>AB</sup>	391 $\pm$ 2 <sup>B</sup>
	$\Sigma$ EMAGPI	274 $\pm$ 3 <sup>A</sup>	288 $\pm$ 1 <sup>B</sup>	250 $\pm$ 4 <sup>C</sup>	260 $\pm$ 2 <sup>C</sup>
	$\Sigma$ EMAG <i>trans</i>	3,45 $\pm$ 0,57 <sup>C</sup>	1,42 $\pm$ 0,05 <sup>AB</sup>	2,19 $\pm$ 0,22 <sup>A</sup>	1,29 $\pm$ 0,14 <sup>B</sup>
	*Total EMAG	913 $\pm$ 6 <sup>A</sup>	947 $\pm$ 14 <sup>B</sup>	895 $\pm$ 9 <sup>C</sup>	897 $\pm$ 4 <sup>C</sup>
Óleo 2 (O2)	$\Sigma$ EMAGS	247 $\pm$ 4 <sup>AB</sup>	247 $\pm$ 3 <sup>AC</sup>	235 $\pm$ 4 <sup>D</sup>	241 $\pm$ 3 <sup>BCD</sup>
	$\Sigma$ EMAGM	398 $\pm$ 5 <sup>C</sup>	387 $\pm$ 3 <sup>B</sup>	367 $\pm$ 4 <sup>A</sup>	374 $\pm$ 5 <sup>A</sup>
	$\Sigma$ EMAGPI	292 $\pm$ 2 <sup>AC</sup>	302 $\pm$ 6 <sup>A</sup>	277 $\pm$ 6 <sup>B</sup>	282 $\pm$ 1 <sup>BC</sup>
	$\Sigma$ EMAG <i>trans</i>	3,13 $\pm$ 0,27 <sup>D</sup>	0,55 $\pm$ 0,10 <sup>C</sup>	1,41 $\pm$ 0,20 <sup>A</sup>	1,52 $\pm$ 0,08 <sup>A</sup>
	*Total EMAG	937 $\pm$ 9 <sup>A</sup>	936 $\pm$ 13 <sup>A</sup>	879 $\pm$ 11 <sup>B</sup>	897 $\pm$ 6 <sup>C</sup>
Óleo 3 (O3)	$\Sigma$ EMAGS	278 $\pm$ 3 <sup>B</sup>	260 $\pm$ 4 <sup>A</sup>	232 $\pm$ 3 <sup>C</sup>	252 $\pm$ 2 <sup>A</sup>
	$\Sigma$ EMAGM	388 $\pm$ 4 <sup>A</sup>	384 $\pm$ 5 <sup>AB</sup>	353 $\pm$ 2 <sup>C</sup>	376 $\pm$ 6 <sup>B</sup>
	$\Sigma$ EMAGPI	289 $\pm$ 2 <sup>B</sup>	279 $\pm$ 3 <sup>A</sup>	245 $\pm$ 2 <sup>C</sup>	277 $\pm$ 4 <sup>A</sup>
	$\Sigma$ EMAG <i>trans</i>	2,96 $\pm$ 0,08	2,73 $\pm$ 0,15	2,28 $\pm$ 0,08	2,57 $\pm$ 1,11
	*Total EMAG	955 $\pm$ 7 <sup>A</sup>	923 $\pm$ 15 <sup>AB</sup>	830 $\pm$ 4 <sup>C</sup>	905 $\pm$ 12 <sup>B</sup>
Óleo 4 (O4)	$\Sigma$ EMAGS	287 $\pm$ 1 <sup>A</sup>	267 $\pm$ 4 <sup>B</sup>	287 $\pm$ 1 <sup>A</sup>	267 $\pm$ 5 <sup>B</sup>
	$\Sigma$ EMAGM	471 $\pm$ 8 <sup>A</sup>	457 $\pm$ 4 <sup>AB</sup>	471 $\pm$ 8 <sup>A</sup>	451 $\pm$ 4 <sup>B</sup>
	$\Sigma$ EMAGPI	188 $\pm$ 7	188 $\pm$ 2	188 $\pm$ 7	182 $\pm$ 3
	$\Sigma$ EMAG <i>trans</i>	5,48 $\pm$ 0,26 <sup>A</sup>	2,75 $\pm$ 0,59 <sup>B</sup>	5,48 $\pm$ 0,26 <sup>A</sup>	-
	*Total EMAG	946 $\pm$ 9 <sup>A</sup>	912 $\pm$ 9 <sup>B</sup>	946 $\pm$ 8 <sup>C</sup>	900 $\pm$ 11 <sup>B</sup>
Óleo 5 (O5)	$\Sigma$ EMAGS	284 $\pm$ 8 <sup>B</sup>	263 $\pm$ 4 <sup>A</sup>	260 $\pm$ 6 <sup>A</sup>	251 $\pm$ 3 <sup>A</sup>
	$\Sigma$ EMAGM	433 $\pm$ 8 <sup>ABC</sup>	423 $\pm$ 4 <sup>A</sup>	445 $\pm$ 6 <sup>BD</sup>	448 $\pm$ 6 <sup>CD</sup>
	$\Sigma$ EMAGPI	224 $\pm$ 5 <sup>ABC</sup>	212 $\pm$ 4 <sup>AD</sup>	223 $\pm$ 3 <sup>BDE</sup>	235 $\pm$ 6 <sup>CE</sup>
	$\Sigma$ EMAG <i>trans</i>	4,28 $\pm$ 0,02 <sup>AB</sup>	5,29 $\pm$ 0,69 <sup>AC</sup>	3,96 $\pm$ 0,56 <sup>BC</sup>	1,26 $\pm$ 0,97 <sup>D</sup>
	*Total EMAG	941 $\pm$ 20	898 $\pm$ 16	928 $\pm$ 5	934 $\pm$ 1
Óleo 6 (O6)	$\Sigma$ EMAGS	171 $\pm$ 5 <sup>A</sup>	169 $\pm$ 5 <sup>A</sup>	151 $\pm$ 5 <sup>B</sup>	152 $\pm$ 4 <sup>B</sup>
	$\Sigma$ EMAGM	308 $\pm$ 6 <sup>A</sup>	293 $\pm$ 2 <sup>B</sup>	262 $\pm$ 3 <sup>C</sup>	267 $\pm$ 5 <sup>C</sup>
	$\Sigma$ EMAGPI	468 $\pm$ 3 <sup>A</sup>	444 $\pm$ 9 <sup>A</sup>	421 $\pm$ 6 <sup>C</sup>	425 $\pm$ 6 <sup>C</sup>
	$\Sigma$ EMAG <i>trans</i>	3,65 $\pm$ 0,15 <sup>ABC</sup>	3,50 $\pm$ 0,41 <sup>AD</sup>	4,20 $\pm$ 0,16 <sup>BDE</sup>	4,42 $\pm$ 0,52 <sup>CE</sup>
	*Total EMAG	947 $\pm$ 13 <sup>B</sup>	906 $\pm$ 6 <sup>C</sup>	834 $\pm$ 8 <sup>A</sup>	844 $\pm$ 14 <sup>A</sup>
Óleo 7 (O7)	$\Sigma$ EMAGS	138 $\pm$ 4	-	-	-
	$\Sigma$ EMAGM	246 $\pm$ 2	-	-	-
	$\Sigma$ EMAGPI	522 $\pm$ 5	-	-	-
	$\Sigma$ EMAG <i>trans</i>	11,7 $\pm$ 4,8	-	-	-
	*Total EMAG	906 $\pm$ 4	-	-	-

$\Sigma$ EMAGS=Somatório dos Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos Saturados;  $\Sigma$ EMAGM=Somatório dos Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos Monoinsaturados;  $\Sigma$ EMAGPI=Somatório dos Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos Poliinsaturados;  $\Sigma$ EMAG *trans*=Somatório dos Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos *trans*. EMAG=Éster Metílico de Ácido Graxo. \*Representa  $\Sigma$ EMAGS +  $\Sigma$ EMAGM +  $\Sigma$ EMAGPI. BA=Método descrito por Bannon *et al.*, 1982; ISO=Método descrito pela ISO 5509, 1978; HL=Método descrito por Hartman e Lago, 1973 e JA=Método descrito por Jham *et al.*, 1982. Resultados expressos como média  $\pm$  desvio padrão. Letras diferentes na mesma linha indicam diferenças significativas ( $P < 0,05$ ) pelo Teste de Tukey entre os métodos aplicados.

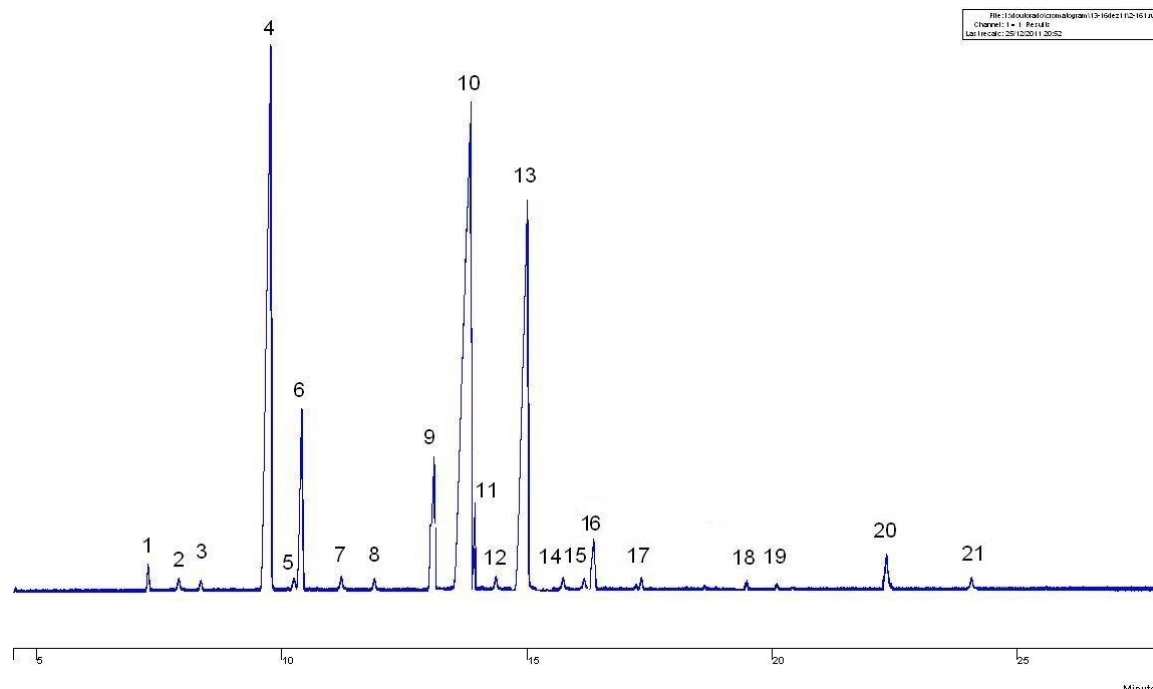
A umidade segundo o método de Karl Fischer (KF) é outro fator que pode influenciar diretamente nos processos de transesterificação por catálise básica. A presença de água favorece a reação de hidrólise dos monoésteres formados (Figura 4), levando a produção de sabões e diminuindo assim o rendimento do biodiesel obtido. Pode-se tentar aumentar a concentração do catalisador básico para compensar esta hidrólise, porém a presença de maiores quantidades de hidróxido pode facilitar a saponificação completa, principalmente em temperaturas de reação acima de 45°C, como foi observado em algumas tentativas.

#### 4.2 Identificação e quantificação dos EMAGs

Em relação aos métodos de transesterificação experimentados para realizar a quantificação dos ácidos graxos, tomando-se como fundamento o maior rendimento em ésteres metílicos obtidos (Total de EMAG em  $\text{mg g}^{-1}$  na Tabela 3), os métodos ISO (Figura 10) e BA foram os mais eficientes de forma geral para os óleos residuais. Por se tratarem de processos de transesterificação em temperatura ambiente, podem minimizar a formação de sabões diretamente com os ácidos graxos livres, em função da acidez relativamente elevada das amostras testadas. Já para os métodos HL e JA, que utilizam de aquecimento a 100°C com catalisador básico como primeira etapa, observa-se um rendimento menor, uma vez que os ácidos graxos livres são saponificados previamente. Esta prática deve ser muito bem observada quando se produz biodiesel, pois as catálises básicas em temperaturas elevadas, provavelmente contribuirão para uma queda de rendimento do biodiesel obtido (Milinsk *et al.*, 2008; Martyanov e Sayari, 2008).

As amostras de origem bovina e de frangos se destacam em pelo menos dois aspectos importantes, conforme a Tabela 3. O primeiro aspecto é uma concentração baixa nos ácidos graxos poli-insaturados, com média abaixo dos  $280 \text{ mg g}^{-1}$  nas amostras bovinas e de  $205 \text{ mg g}^{-1}$  nas amostras de frangos, considerando todos os métodos de quantificação que foram utilizados, quando comparadas ao óleo de soja novo, que possui uma composição bastante conhecida com mais da metade da sua massa nestes tipos de ácidos graxos

(Milinsk *et al.*, 2008; Tanamati *et al.*, 2010). Esta concentração menor dos ácidos graxos poli-insaturados justifica também o (I<sub>nl</sub>) mais baixo dos óleos de origem animal (Tabela 2).



**Figura 10.** Cromatograma obtido de óleo residual de frangos, empregando transesterificação realizada através do método ISO 5509 (1978).

(1) C14:0; (2) C14:1(n-7); (3) C15:0; (4) C16:0; (5) C16:1(n-9); (6) C16:1(n-7); (7) C17:0; (8) C17:1(n-7); (9) C18:0; (10) C18:1(n-9); (11) C18:1(n-7); (12) C18:2*trans*; (13) C18:2(n-6); (14) C18:3(n-6); (15) C20:0; (16) C18:3(n-3); (17) C20:1(n-9); (18) C22:0; (19) C22:2(n-6); (20) C23:0 (padrão interno) (21) C24:0. Injetor e detector a 235°C, temperaturas da coluna: inicial 170°C, rampa de 3°C min<sup>-1</sup> até 230°C e mais 2 min a 230°C, com tempo total de 28 min.

O segundo aspecto é uma maior concentração de ésteres metílicos de ácidos graxos saturados (EMAGS), com uma média acima dos 250 mg g<sup>-1</sup> para os óleos de origem bovina e acima de 270 mg g<sup>-1</sup> para os óleos de origem de frangos, também usando como comparação o óleo de soja novo (Tabela 4). Estas características podem influenciar de maneira significativa em propriedades do biodiesel produzido a partir do óleo bovino ou de frangos, as cadeias saturadas podem causar um aumento da viscosidade, influenciar no ponto de entupimento e no ponto de névoa, como pontos negativos, além de promover um possível aumento no ponto de fulgor, o que seria favorável à qualidade do biocombustível. Já, a menor concentração de ácidos graxos poliinsaturados pode significar um efeito positivo, uma melhora na estabilidade

oxidativa durante o armazenamento, evitando a formação de borras nas paredes do recipiente.

**Tabela 4.** Médias de concentração dos ésteres metílicos de ácidos graxos ( $\text{mg g}^{-1}$ ) obtidos em óleos residuais empregando diferentes métodos de transesterificação.

Amostras	$\Sigma\text{EMAGS}$	$\Sigma\text{EMAGM}$	$\Sigma\text{EMAGPI}$	$\Sigma\text{EMAG trans}$	Total EMAG
Óleo 1 (O1)	254 ± 7	391 ± 6	268 ± 5	2,09 ± 0,63	913 ± 18
Óleo 2 (O2)	242 ± 7	382 ± 9	288 ± 9	1,65 ± 0,36	912 ± 20
Óleo 3 (O3)	256 ± 6	376 ± 9	272 ± 6	2,64 ± 5,29	903 ± 21
Óleo 4 (O4)	277 ± 7	462 ± 13	186 ± 10	3,42 ± 0,69	926 ± 18
Óleo 5 (O5)	264 ± 11,2	437 ± 12	224 ± 9	3,70 ± 1,32	925 ± 26
Óleo 6 (O6)	161 ± 9,54	282 ± 8	440 ± 13	3,94 ± 0,70	883 ± 22
Óleo 7 (O7)	138 ± 4,00	246 ± 2	522 ± 5	11,7 ± 4,8	906 ± 4

O1, O2 e O3=Óleos residuais de origem bovina. O4 e O5=Óleos residuais de frangos. O6=Óleo Residual de soja. O7=Óleo de soja novo.  $\Sigma\text{EMAGS}$ =Somatório dos Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos Saturados;  $\Sigma\text{EMAGM}$ =Somatório dos Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos Monoinsaturados;  $\Sigma\text{EMAGPI}$ =Somatório dos Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos Poliinsaturados;  $\Sigma\text{EMAG trans}$ =Somatório dos Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos *trans*. EMAG=Éster Metílico de Ácido Graxo.

Na quantificação dos ácidos graxos nos óleos residuais de origem animal, tanto bovina quanto de frangos, constatou-se também uma variedade maior de ácidos graxos de cadeias mais curtas, como C14:1(n-7), C15:0, C16:1(n-9), C16:1(n-7), C17:0 e C17:1(n-7), o que não é comum em óleo de soja tradicional (Anexos I a VI). Além desta maior variedade, maiores quantidades dos ésteres de cadeia curta também foram observadas (Tabela 5). Entre esses podem ser destacados, o éster metílico do ácido graxo C14:0 com valores médios de concentração  $9,00 \text{ mg g}^{-1}$  nas amostras bovinas e até  $7,75 \text{ mg g}^{-1}$  nas amostras oriundas de frangos, o éster metílico de C16:0 com média de  $180 \text{ mg g}^{-1}$  nas amostras bovinas e  $201,9 \text{ mg g}^{-1}$  nas amostras de frangos, além do éster metílico do ácido graxo C16:1(n-7), apresentando concentrações entre  $28,0$  e  $36,4 \text{ mg g}^{-1}$  nas amostras de óleos residuais bovinos e concentrações entre  $50,1$  e  $59,1 \text{ mg g}^{-1}$  nas amostras de óleos residuais de frangos, enquanto que na amostra do óleo de soja residual os mesmos apresentam valores médios de  $2,29$ ;  $118,8$  e  $4,16 \text{ mg g}^{-1}$  respectivamente e,

apesar das pequenas quantidades encontradas, os ésteres metílicos de C17:0 e C17:1(n-7), contribuem também para este grupo de cadeias curtas, uma vez que são incomuns no óleo de soja.

As cadeias mais curtas poderiam contribuir para uma redução da viscosidade, um problema crônico do biodiesel, porém o éster metílico de aumento significativo é proveniente do ácido palmítico (C16:0), uma cadeia saturada, cuja concentração é quase o dobro da média do óleo de soja tradicional novo ( $98 \text{ mg g}^{-1}$ ) (Milinski *et al.*, 2008), este tipo de estrutura pode influenciar uma variação das propriedades físico-químicas do biodiesel metílico e etílico, em todas as amostras de origem bovina, de frangos e a blenda.

De forma geral a quantificação dos ácidos graxos presentes nas amostras dos óleos residuais é de extrema importância, para avaliação das propriedades físicas do biodiesel obtido em cada uma das amostras, pois a grande maioria dos parâmetros físico-químicos que foram avaliados no biodiesel, como: os pontos de fulgor e combustão, o índice de iodo, a densidade, a temperatura de destilação e principalmente a viscosidade, são totalmente dependentes dos tipos de ésteres metílicos ou etílicos que compõem o biodiesel. Não só no aspecto qualitativo, ou seja, quais os ésteres que entram nas suas composições, mas principalmente no aspecto quantitativo, ou seja, as proporções de cadeias saturadas, insaturadas e poli-insaturadas são fundamentais para a interpretação destas propriedades.

**Tabela 5.** Médias de concentração dos ésteres metílicos de ácidos graxos (mg g<sup>-1</sup>) obtidos em óleo residual bovino empregando diferentes métodos de esterificação.

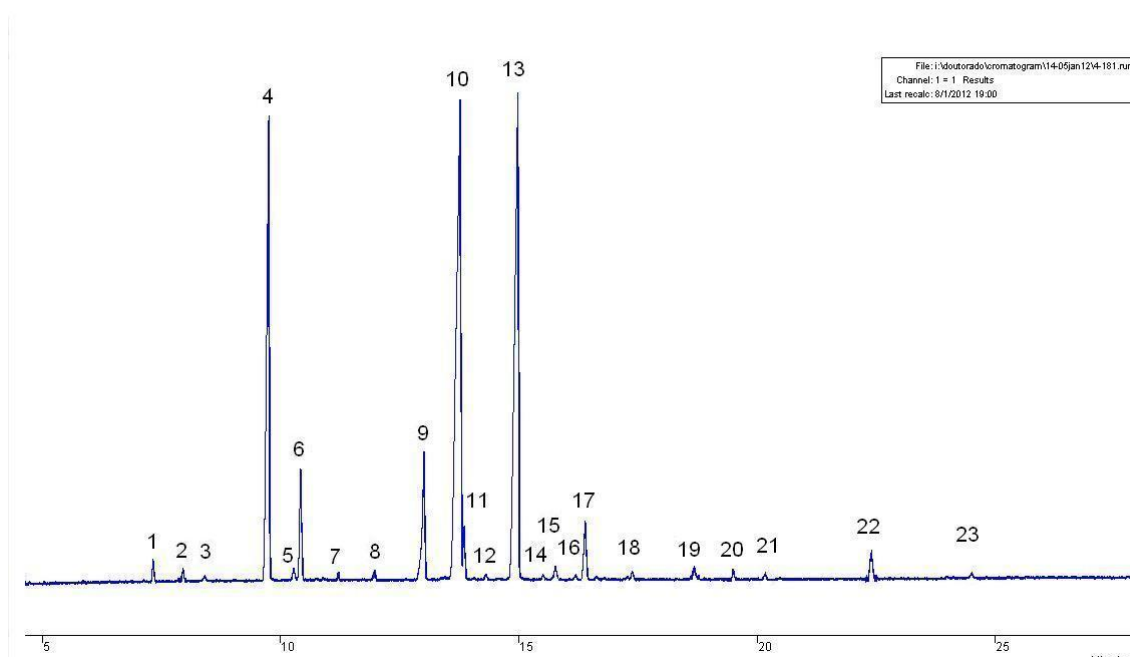
EMAG	(BA)	(ISO)	(HL)	(JA)
C14:0	9,25 ± 0,43	8,63 ± 0,21	8,12 ± 1,06	8,63 ± 0,69
C14:1(n-7)	3,48 ± 0,08 <sup>B</sup>	1,14 ± 0,22 <sup>A</sup>	1,46 ± 0,15 <sup>A</sup>	2,15 ± 0,33 <sup>C</sup>
C15:0	1,91 ± 0,20 <sup>D</sup>	1,13 ± 0,14 <sup>AB</sup>	0,97 ± 0,01 <sup>AC</sup>	1,03 ± 0,22 <sup>BC</sup>
C16:0	175 ± 2 <sup>A</sup>	186 ± 3 <sup>B</sup>	189 ± 2 <sup>C</sup>	183 ± 1 <sup>D</sup>
C16:1(n-9)	6,22 ± 0,41 <sup>D</sup>	3,29 ± 0,21 <sup>AB</sup>	3,09 ± 0,43 <sup>AC</sup>	3,53 ± 0,24 <sup>BC</sup>
C16:1(n-7)	28,2 ± 1,0	28,0 ± 1,7	28,3 ± 1,6	29,8 ± 1,0
C17:0	2,34 ± 0,31 <sup>A</sup>	4,13 ± 0,35 <sup>BC</sup>	3,73 ± 0,08 <sup>ABD</sup>	3,99 ± 1,10 <sup>CD</sup>
C17:1(n-7)	2,42 ± 0,18 <sup>B</sup>	1,64 ± 0,37 <sup>A</sup>	1,82 ± 0,12 <sup>A</sup>	-
C18:0	53,2 ± 0,6 <sup>A</sup>	54,3 ± 1,5 <sup>AB</sup>	47,6 ± 1,1 <sup>C</sup>	57,1 ± 1,1 <sup>B</sup>
C18:1(n-9)	317 ± 2 <sup>A</sup>	353 ± 3 <sup>B</sup>	347 ± 2 <sup>C</sup>	341 ± 1 <sup>D</sup>
C18:1(n-7)	13,0 ± 0,2 <sup>A</sup>	8,52 ± 0,51 <sup>B</sup>	6,38 ± 0,32 <sup>C</sup>	11,6 ± 1,1 <sup>A</sup>
C18:2 t	1,98 ± 0,17 <sup>B</sup>	0,310 ± 0,080 <sup>A</sup>	0,326 ± 0,033 <sup>A</sup>	-
C18:2(n-6)	239 ± 2 <sup>A</sup>	266 ± 1 <sup>B</sup>	226 ± 2 <sup>C</sup>	248 ± 3 <sup>D</sup>
C18:3(n-6)	0,738 ± 0,206 <sup>B</sup>	1,40 ± 0,21 <sup>A</sup>	1,18 ± 0,07 <sup>A</sup>	-
C18:3(n-3)	19,6 ± 0,5 <sup>A</sup>	18,1 ± 0,7 <sup>AB</sup>	18,9 ± 1,2 <sup>A</sup>	20,8 ± 0,9 <sup>AB</sup>
C18:3 t	1,48 ± 0,42 <sup>A</sup>	1,11 ± 0,11 <sup>AB</sup>	0,805 ± 0,050 <sup>BC</sup>	1,30 ± 0,15 <sup>AC</sup>
C20:0	-	0,77 ± 0,12 <sup>A</sup>	0,885 ± 0,040 <sup>B</sup>	-
C20:1(n-9) t	-	-	1,06 ± 0,13	-
C20:1(n-9)	3,10 ± 0,25 <sup>A</sup>	3,73 ± 0,19 <sup>B</sup>	4,37 ± 0,19 <sup>C</sup>	2,75 ± 0,18 <sup>A</sup>
C20:2(n-6)	2,82 ± 0,21 <sup>A</sup>	1,88 ± 0,19 <sup>B</sup>	2,36 ± 0,11 <sup>C</sup>	-
C22:0	2,52 ± 0,44 <sup>A</sup>	2,44 ± 0,16 <sup>AB</sup>	2,78 ± 0,10 <sup>AB</sup>	1,53 ± 0,32 <sup>C</sup>
C22:2(n-6)	-	-	0,27 ± 0,04	-
C24:0	-	1,07 ± 0,15 <sup>A</sup>	0,911 ± 0,09 <sup>AB</sup>	0,66 ± 0,15 <sup>B</sup>

EMAG=Éster Metílico de Ácido Graxo. BA=Método descrito por Bannan *et al.*, 1982; ISO=Método descrito pela ISO 5509, 1978; HL=Método descrito por Hartman e Lago, 1973 e JA=Método descrito por Jham *et al.*, 1982. Resultados expressos como média ± desvio padrão de 9replicatas. Letras diferentes na mesma linha indicam diferenças significativas (P<0,05) pelo Teste de Tukey entre os métodos aplicados.

Entre os métodos de transesterificação que foram utilizados, os métodos de Banon *et al.*, (1982) e Jham *et al.*, (1982) apresentaram a menor capacidade de identificação dos ácidos graxos, principalmente as cadeias mais longas (18 carbonos ou mais) e que se apresentam em menores concentrações



(Anexos I a IV). Já o método descrito por Hartman e Lago (1973) (Figura 11), apesar de ser mais demorado e precisar de equipamentos mais específicos, é o que resulta uma melhor caracterização, permitindo um conhecimento mais detalhado da amostra. Porém para um uso rotineiro, com menor custo, maior rapidez e uma boa confiabilidade nas amostras de origem bovina e de frangos, o método ISO 5509 (1978) pode ser utilizado.



**Figura 11.** Cromatograma obtido de óleo residual bovino, empregando transesterificação realizada através do método Hartman e Lago (1973).

(1) C14:0; (2) C14:1(n-7); (3) C15:0; (4) C16:0; (5) C16:1(n-9); (6) C16:1(n-7); (7) C17:0; (8) C17:1(n-7); (9) C18:0; (10) C18:1(n-9); (11) C18:1(n-7); (12) C18:2*trans*; (13) C18:2(n-6); (14) C18:3(n-6); (15) C18:3*trans*; (16) C20:0; (17) C18:3(n-3); (18) C20:1(n-9); (19) C20:2(n-6); (20) C22:0; (21) C22:2(n-6); (22) C23:0 (padrão interno) (23) C24:0. Injetor e detector a 235°C, temperaturas da coluna: inicial 170°C, rampa de 3°C min<sup>-1</sup> até 230°C e mais 2 min a 230°C, com tempo total de 28 min.

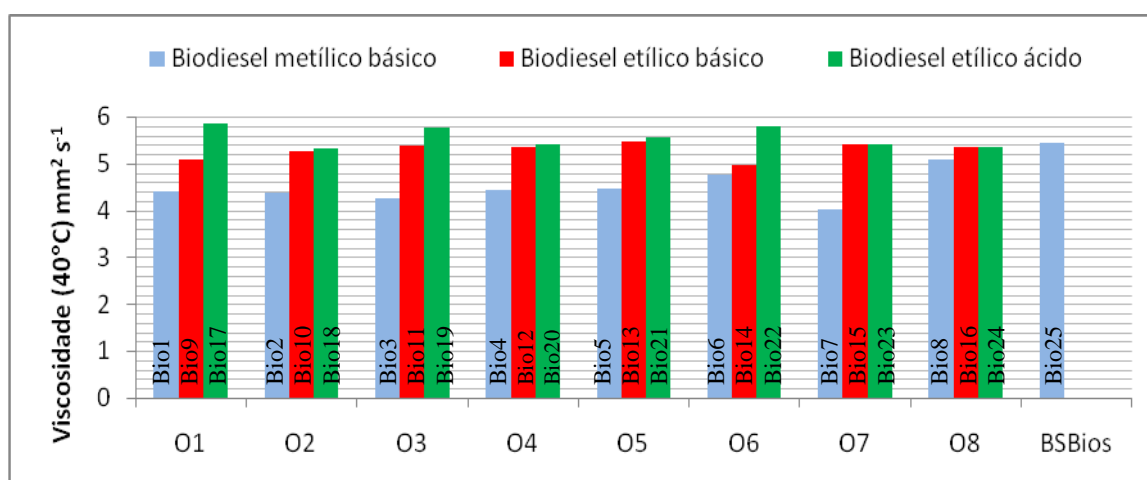
### 4.3 Propriedades do biodiesel obtido

A viscosidade elevada diminui significativamente a fluidez do combustível, sendo recomendado pela ANP (2008) um limite mínimo de 3,0 e máximo de 6,0 mm<sup>2</sup>s<sup>-1</sup> e pela EN, o limite máximo é de 5,0 mm<sup>2</sup>s<sup>-1</sup> (Monteiro *et al.*, 2008). Já as cadeias insaturadas contribuem para uma redução da viscosidade, bem como o aumento do número de insaturações, também irão reduzir significativamente este parâmetro (Knothe e Steidley, 2005).

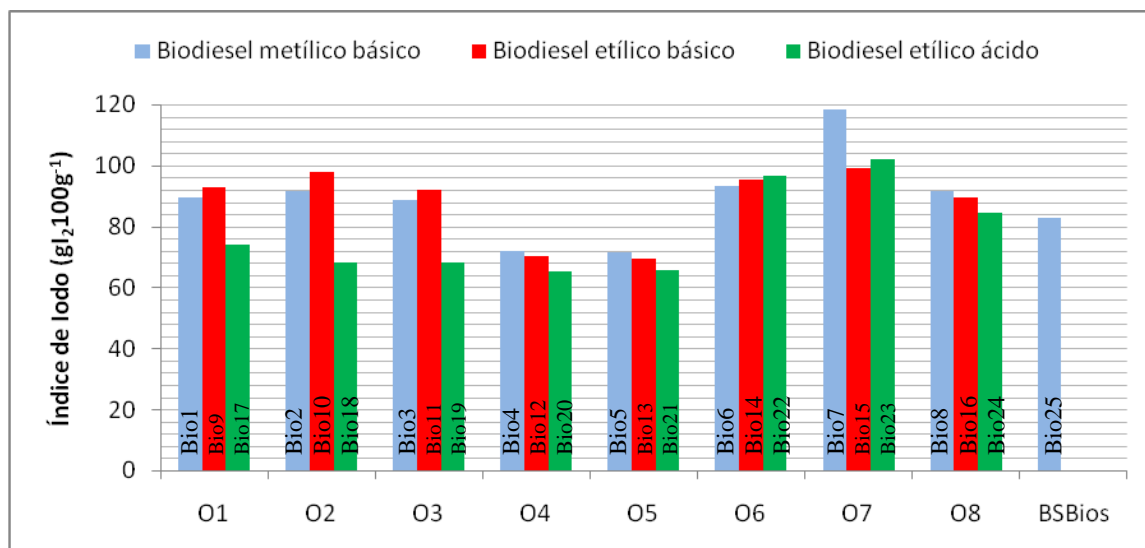
Todas as amostras de biodiesel sintetizadas, seja pelas rotas metílicas (Tabela 6) ou etílicas (Tabelas 7 e 8), a partir das amostras de óleos residuais apresentaram sua viscosidade dentro dos limites da ANP (2008), e são muito satisfatórias (Figura 12), quando comparadas, por exemplo, ao biodiesel obtido de algumas oleaginosas, como o biodiesel da mamona que pode apresentar viscosidade média de 12 a 15 mm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup> dependendo da origem (Abramovay, 2009; Albuquerque *et al.*, 2009).

De acordo com as figuras 12 e 13, amostras preparadas via processo etílico ácido seguido de catálise básica possuem maior viscosidade e menor índice de iodo. Este fato pode ser associado à diminuição do número de insaturações, provavelmente causado pelo catalisador ácido (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), observado pelo I<sub>2</sub> determinado, que reduziu em praticamente todas as amostras de biodiesel etílico obtido por catálise ácida (Figura 13). Quando ligações duplas são tratadas com ácido sulfúrico (inicialmente a frio) as mesmas reagem através da adição para formar hidrogeno sulfato de alquila, estes serão facilmente hidrolisados quando aquecidos em presença de água, ou seja, o resultado da adição do H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a uma dupla, seguido de hidrólise, resultará em um derivado hidroxilado (Solomons e Fryhle, 2009).

Ainda com relação ao I<sub>2</sub> (Figura 13) das amostras de biodiesel provenientes do óleo de frango (O4 e O5), observou-se que não houve uma variação significativa, provavelmente associado à menor concentração de ácidos graxos poli-insaturados (Tabela 3), onde o efeito do catalisador ácido é menos intenso.



**Figura 12.** Variação da viscosidade média das amostras de biodiesel sintetizadas a partir das amostras dos óleos residuais.



**Figura 13.** Variação do índice de iodo médio das amostras de biodiesel sintetizadas a partir das amostras dos óleos residuais.

Todas as amostras se enquadram dentro do limite máximo determinado pela EN 14214 (Monteiro *et al.*, 2008) que determina um limite máximo de  $120 \text{ g I}_2 \text{ 100g}^{-1}$  no biodiesel, uma vez que a ANP (2008) recomenda apenas que o valor deste índice seja anotado, mas não determina limites mínimos ou máximos como especificação para comercialização do produto no território nacional (Tabelas 6, 7 e 8).

**Tabela 6.** Propriedades físico-químicas do biodiesel metílico obtido em óleos residuais bovinos (Bio1, Bio2 e Bio3), óleos residuais de frangos (Bio4 e Bio5), óleo de soja residual (Bio6), óleo de soja novo (Bio7) e blenda de 15% sebo bovino residual e 85% soja residual (Bio8) utilizando catálise básica.

Propriedades	Biodiesel metílico							
	Bovino			Frangos		Soja		Blenda
	Bio1	Bio2	Bio3	Bio4	Bio5	Bio6	Bio7	Bio8
<i>Viscosidade</i> 40°C (mm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )	4,42±0,09	4,37±0,12	4,26±0,11	4,43±0,18	4,48±0,09	4,78±0,11	4,03±0,10	5,08±0,26
Índice de Iodo (g I <sub>2</sub> 100g <sup>-1</sup> )	89,72±0,52	91,84±1,84	88,62±2,12	72,21±1,91	71,78±0,88	93,35±1,00	118,3±2,1	91,50±2,70
<i>Ponto de Fulgor</i> (°C)	157±2	167±1	166±3	159±2	162±3	142±3	178±1	162±2
<i>Ponto de Combustão</i> (°C)	176±3	186±1	182±1	184±4	182±1	189±4	195±2	189±1
<i>Índice de Acidez</i> (mg KOH g <sup>-1</sup> )	0,75±0,10	0,72±0,12	0,86±0,08	0,61±0,09	0,52±0,05	0,34±0,08	0,35±0,10	0,57±0,10
<i>Glicerol Livre</i> (%)	0,026±0,017	0,017±0,004	0,007±0,003	0,019±0,003	0,008±0,001	0,000±0,0	0,007±0,002	0,005±0,002
<i>Glicerol Total</i> (%)	0,142±0,018	0,155±0,025	0,199±0,014	0,190±0,027	0,093±0,013	0,145±0,009	0,166±0,024	0,135±0,014
Umidade KF (ppm)	555±15	591±18	527±34	480±14	406±8	498±12	440±12	505±10
<i>Destilação</i> (90%)*	372	379	375	358	362	345	352	368
<i>Densidade</i> (g cm <sup>-3</sup> )*	0,8725	0,8785	0,8725	0,8700	0,8745	0,8805	0,8755	0,8820

Bio1, Bio2 e Bio3: Biodiesel metílico obtidos de óleos residuais bovinos por catálise básica. Bio4 e Bio5: Biodiesel metílico obtidos de óleos residuais de frangos por catálise básica. Bio6: Biodiesel metílico obtido de óleo de soja residual por catálise básica. Bio7: Biodiesel metílico obtido de óleo de soja novo por catálise básica. Bio8: Biodiesel metílico obtido de blenda de 15% sebo bovino e 85% óleo de soja residual por catálise básica. Resultados expressos como média ± desvio padrão de 3 replicatas.\*Resultados expressos como média da duplicata.

**Tabela 7.** Propriedades físico-químicas do biodiesel etílico obtido em óleos residuais bovinos (Bio9, Bio10 e Bio11), óleos residuais de frangos (Bio12 e Bio13), óleo de soja residual (Bio14), óleo de soja novo (Bio15) e blenda de 15% sebo bovino residual e 85% soja residual (Bio16) utilizando catálise básica.

Propriedades	Biodiesel etílico							
	Bovino			Frangos		Soja		Blenda
	Bio9	Bio10	Bio11	Bio12	Bio13	Bio14	Bio15	Bio16
Viscosidade 40°C (mm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )	5,10±0,23	5,26±0,16	5,40±0,31	5,35±0,22	5,48±0,19	4,97±0,25	5,41±0,04	5,37±0,27
Índice de Iodo (g I <sub>2</sub> 100g <sup>-1</sup> )	93,03±2,27	97,77±2,44	92,02±3,07	70,29±5,94	69,73±3,18	95,48±2,48	99,12±3,59	89,50±2,04
Ponto de Fulgor (°C)	175±3	176±2	173±1	164±1	164±2	175±2	182±1	179±1
Ponto de Combustão (°C)	198±2	188±1	190±1	179±2	182±1	194±2	198±2	194±2
Índice de Acidez (mg KOH g <sup>-1</sup> )	0,57±0,04	0,55±0,05	0,74±0,22	0,71±0,06	0,63±0,02	0,52±0,13	0,47±0,11	0,52±0,06
Glicerol Livre (%)	0,011±0,005	0,011±0,007	0,018±0,003	0,013±0,003	0,016±0,006	0,013±0,006	0,026±0,001	0,022±0,002
Glicerol Total (%)	0,220±0,010	0,208±0,009	0,184±0,028	0,224±0,032	0,203±0,019	0,244±0,021	0,259±0,011	0,225±0,009
Umidade KF (ppm)	535±12	580±10	510±8	505±13	502±9	510±12	490±8	520±5
Destilação (90%)*	378	385	380	360	368	358	355	375
Densidade (g cm <sup>-3</sup> )*	0,8790	0,8820	0,8795	0,8705	0,8735	0,8780	0,8795	0,8775

Bio9, Bio10 e Bio11: Biodiesel etílico obtidos de óleos residuais bovinos por catálise básica. Bio12 e Bio13: Biodiesel etílico obtidos de óleos residuais de frangos por catálise básica. Bio14: Biodiesel etílico obtido de óleo de soja residual por catálise básica. Bio15: Biodiesel etílico obtido de óleo de soja novo por catálise básica. Bio16: Biodiesel etílico obtido de blenda de 15% sebo bovino e 85% óleo de soja residual por catálise básica. Resultados expressos como média ± desvio padrão de 3 replicatas.\*Resultados expressos como média da duplicata.

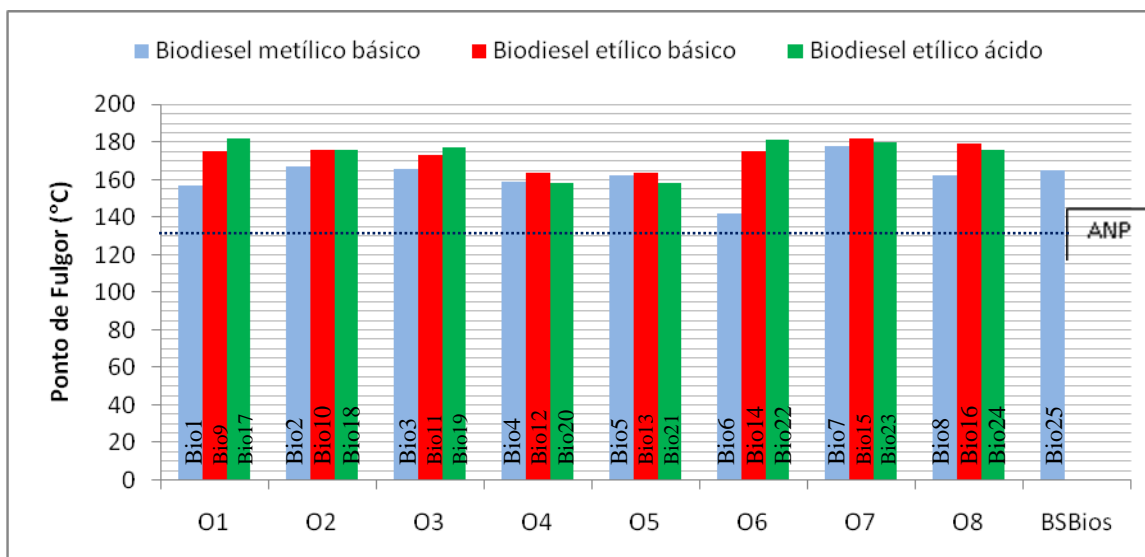
**Tabela 8.** Propriedades físico-químicas do biodiesel etílico obtido em óleos residuais bovinos (Bio17, Bio18 e Bio19), óleos residuais de frangos (Bio20 e Bio21), óleo de soja residual (Bio22), óleo de soja novo (Bio23) e blenda de 15% sebo bovino residual e 85% soja residual (Bio24) utilizando catálise ácida seguida de catálise básica.

Propriedades	Biodiesel etílico							
	Bovino			Frangos		Soja		Blenda
	Bio17	Bio18	Bio19	Bio20	Bio21	Bio22	Bio23	Bio24
<i>Viscosidade</i> 40°C (mm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )	5,85±0,15	5,34±0,23	5,78±0,22	5,43±0,12	5,58±0,14	5,79±0,09	5,42±0,14	5,36±0,32
Índice de Iodo (g I <sub>2</sub> 100g <sup>-1</sup> )	74,20±0,29	68,26±2,15	68,34±3,19	65,29±2,49	65,81±3,57	96,56±1,85	102,1±2,29	84,74±0,73
<i>Ponto de Fulgor</i> (°C)	182±3	176±2	177±3	158±2	158±1	181±3	180±1	176±1
<i>Ponto de Combustão</i> (°C)	194±1	180±1	189±1	178±2	179±1	192±4	194±2	188±2
<i>Índice de Acidez</i> (mg KOH g <sup>-1</sup> )	0,44±0,02	0,53±0,15	0,71±0,06	0,70±0,02	0,42±0,05	0,40±0,03	0,48±0,01	0,62±0,02
<i>Glicerol Livre</i> (%)	0,006±0,002	0,024±0,004	0,006±0,002	0,002±0,001	0,012±0,005	0,004±0,001	0,009±0,002	0,016±0,006
<i>Glicerol Total</i> (%)	0,197±0,024	0,194±0,034	0,248±0,005	0,330±0,013	0,338±0,026	0,212±0,013	0,247±0,026	0,242±0,017
Umidade KF (ppm)	495±10	480±12	502±10	475±10	480±10	465±15	460±10	482±12
<i>Destilação</i> (90%)*	375	380	382	362	362	355	350	376
<i>Densidade</i> (g cm <sup>-3</sup> )*	0,8755	0,8720	0,8740	0,8655	0,8710	0,8690	0,8800	0,8735

Bio17, Bio18 e Bio19: Biodiesel etílico obtidos de óleos residuais bovinos por catálise ácida. Bio20 e Bio21: Biodiesel etílico obtidos de óleos residuais de frangos por catálise ácida. Bio22: Biodiesel etílico obtido de óleo de soja residual por catálise ácida. Bio23: Biodiesel etílico obtido de óleo de soja novo por catálise ácida. Bio24: Biodiesel etílico obtido de blenda de 15% sebo bovino e 85% óleo de soja residual por catálise ácida. Resultados expressos como média ± desvio padrão de 3 replicatas. \*Resultados expressos como média da duplicata.

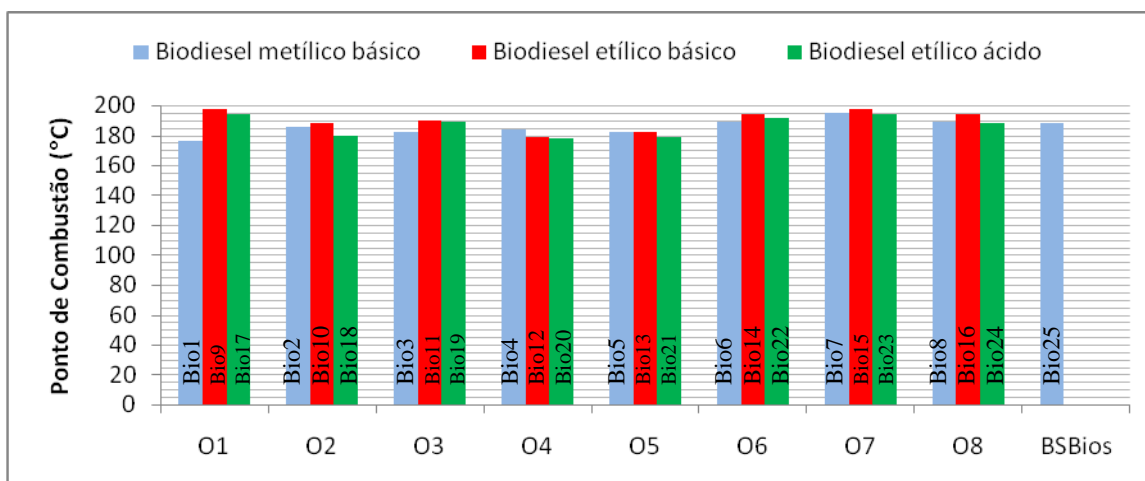
O ponto de fulgor representa a temperatura na qual o combustível se torna uma mistura que vai pegar fogo quando exposta a uma faísca ou chama, sendo uma propriedade bastante significativa no rendimento do motor, e importante para os processos de armazenamento e transporte. Já o ponto de combustão indicará a temperatura na qual a combustão irá persistir, sem a necessidade da faísca externa. A presença de alcoóis, como metanol ou etanol, resultantes dos processos de transesterificação afetam diretamente estes parâmetros, também conhecidos como *flash point* e *fire point* respectivamente. Os motores a óleo diesel de petróleo possuem um funcionamento com valor médio de 52°C para o ponto de fulgor e, de acordo com as normas ASTM D6751 (2008), o biodiesel deve possuir um valor mínimo de 131°C para esta propriedade (Fernando *et al.*, 2007; Monteiro *et al.*, 2008). Quando o ponto de fulgor está acima deste valor mínimo, dispensa-se a análise de metanol ou etanol residual, já o ponto de combustão não apresenta valores mínimos determinados pelas normas de comercialização (ANP, 2008), mas, a literatura mostra que valores próximos dos 200°C, aumentam o poder calorífico do biocombustível, tornando-o mais eficiente (Gómez *et al.*, 2002; Tsolakis *et al.*, 2007; Murugan, Ramaswamy e Nagarajan, 2008; Alptekin e Canacki, 2009), e temperaturas muito elevadas para o ponto de combustão (acima de 210°C) podem significar uma quantidade muito elevada de mono, di e triglicerídeos, diminuindo muito a qualidade do biocombustível (Fernando *et al.*, 2007).

Todas as amostras que foram sintetizadas apresentaram o ponto de fulgor acima do mínimo estabelecido pela ANP (2008) (Figura 14). O biodiesel metílico apresentou ponto de fulgor inferior, quando comparado às respectivas amostras etílicas, o que pode ser associado às cadeias carbônicas menores dos EMAGs (Tabela 6) que apresentam pontos de ebulições mais baixos comparadas aos EEAGs (Tabelas 7 e 8), e assim volatilizam mais facilmente, observando o mesmo tipo de catálise básica (Figura 14). Ao observar as amostras respectivas que foram submetidas a catálise ácida, os óleos residuais de frangos forneceram os menores valores de ponto de fulgor, que pode ser associado a maior concentração de ésteres de ácidos graxos de cadeias mais curtas com até 17 carbonos (Anexos IV e V).



**Figura 14.** Variação do ponto de fulgor médio das amostras de biodiesel sintetizadas a partir das amostras dos óleos residuais.

O ponto de combustão apresentou-se normal para todas as amostras sintetizadas, com valores entre 176 para Bio1 (Tabela 6) e 198°C para Bio9 e Bio15 (Tabela 7), que demonstram que os processos de transesterificação básica ou ácida, que originam o biodiesel metílico ou etílico, praticamente não influenciam neste parâmetro físico-químico (Figura 15).



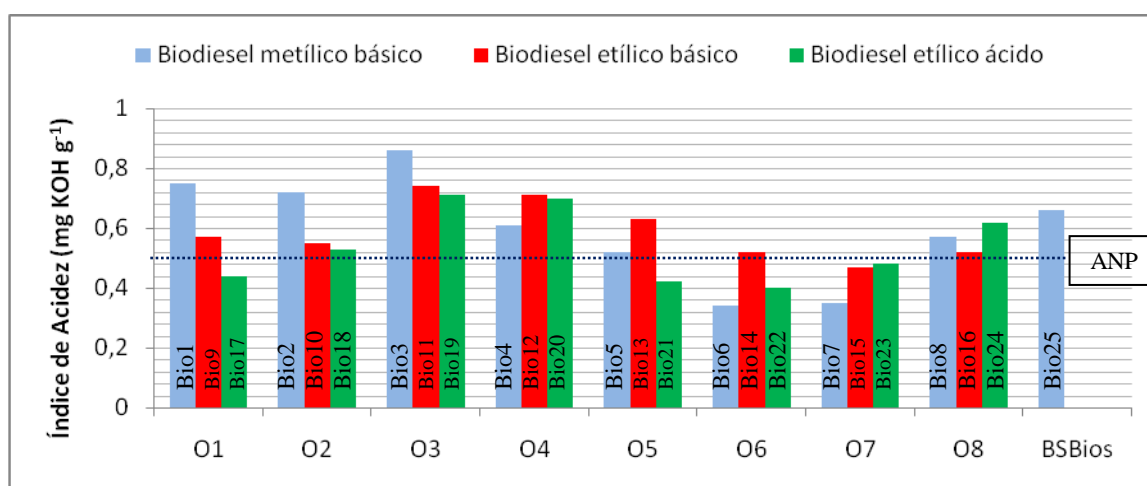
**Figura 15.** Variação do ponto de combustão médio das amostras de biodiesel sintetizadas a partir das amostras dos óleos residuais.

O índice de acidez (IA) medido no biodiesel (Tabelas 6, 7 e 8) quantifica o teor de AGL no combustível recém-preparado e os AGLs derivados da degradação no combustível estocado. No caso de uso de ácidos minerais



nos processos de produção, este parâmetro ajuda a determinar a sua presença. A acidez é influenciada pelo tipo de matéria-prima, mas principalmente pelo processo de purificação ou refinamento do biodiesel. A elevada acidez é indesejável devido a processos de corrosão e formação de depósitos dentro do motor (de Moraes *et al.*, 2013), por isso, as normas ASTM D6751 (2008), EN 14214 (2008), (Monteiro *et al.*, 2008) e a ANP (2008) determinam um limite de  $0,5 \text{ mg KOH g}^{-1}$ . Neste estudo, apesar das matérias-primas possuírem origem muito variada, as variações de acidez estão associadas principalmente ao processo de estocagem do biodiesel, uma vez que as sínteses foram realizadas em períodos distintos, de acordo com as coletas, assim, cada amostra ficou submetida a um período diferente de armazenamento, que mesmo sendo efetuado sob refrigeração, pode ter influenciado nestes resultados.

É importante observar que os melhores resultados de IA, de acordo com os limites da ANP (2008), ocorreram para as amostras de biodiesel provenientes de óleos de soja, tanto residuais (O6) como novos (O7), visualizados na Figura 16. O qual pode ser justificado pela presença de antioxidantes que são adicionados aos óleos comerciais, o que não ocorre nas amostras de origem bovina, de frangos e na blenda, portanto, não seriam influenciados pelo método catalítico.

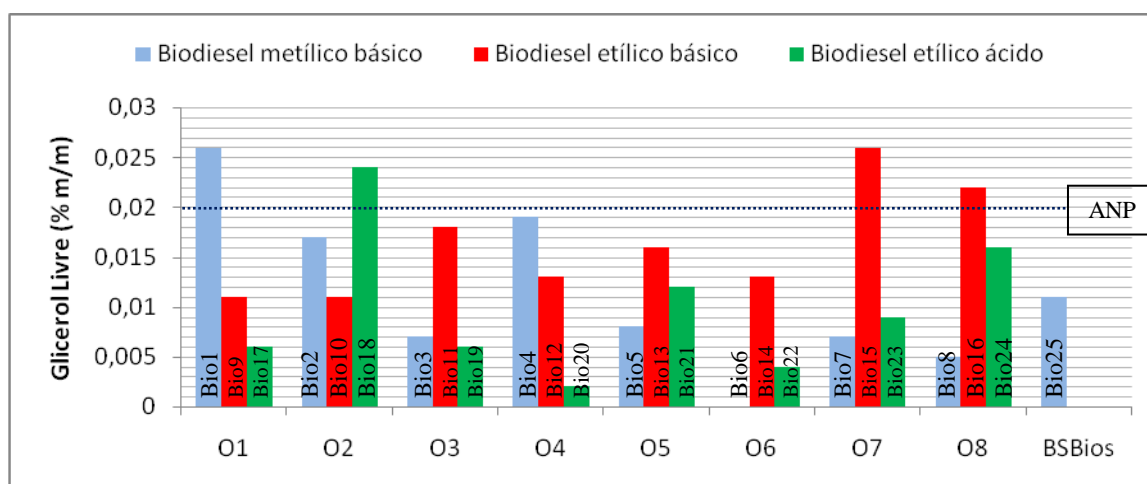


**Figura 16.** Variação do índice de acidez (IA) médio das amostras de biodiesel sintetizadas a partir das amostras dos óleos residuais.

A presença do glicerol livre em biodiesel pode ser associada aos processos de purificação, principalmente a lavagem, que normalmente é

efetuada com água e muitas vezes com soluções levemente ácidas para neutralização do excesso de catalisadores básicos. O limite determinado pela ANP (2008), de 0,020 % (m/m) foi excedido em algumas amostras específicas (Bio1 – Tabela 6), (Bio15 e Bio16 – Tabela 7) e (Bio18 – Tabela 8). Todas as demais se apresentaram dentro do limite estabelecido (Figura 17).

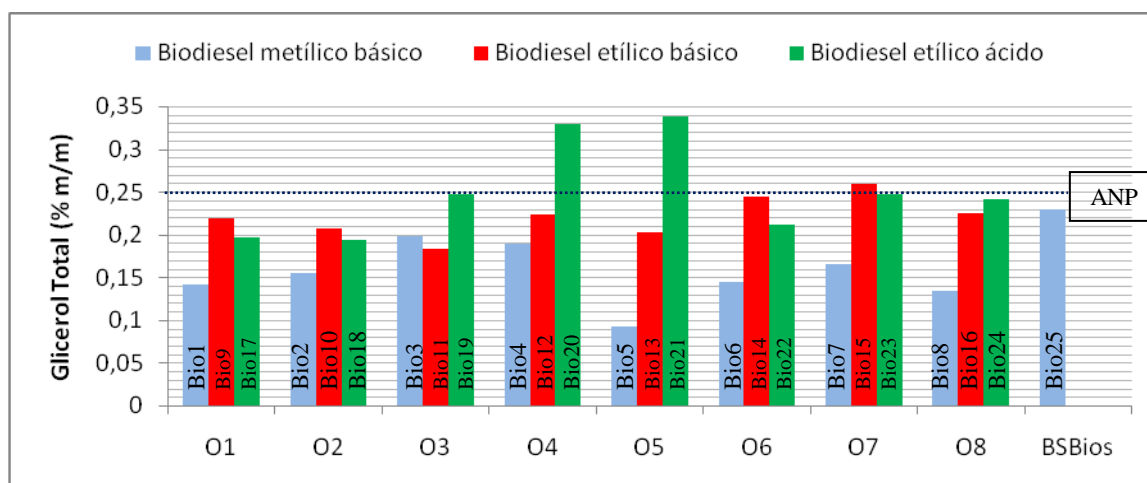
O glicerol total, que neste trabalho foi determinado por um processo enzimático (Valdez *et al.*, 2012) adicionado ao glicerol livre (GL) já determinado, tem sua origem principal de moléculas de monoacil, diacil e triacilgliceróis que não transesterificaram durante o processo catalítico e, neste caso a presença dos mesmos está relacionado ao tipo de ação catalítica proposta. A ANP (2008) determina um limite de 0,25 % (m/m) para este parâmetro uma vez que elevadas concentrações desta natureza podem levar a formação de depósitos internos nos motores em geral.



**Figura 17.** Variação do glicerol livre (GL) médio das amostras de biodiesel sintetizadas a partir das amostras dos óleos residuais.

Utilizando o tradicional processo catalítico básico com metanol todas as amostras apresentaram-se dentro do limite estabelecido pela ANP (2008) (Tabela 6). Para as amostras que foram submetidas à síntese etílica alcalina apenas o biodiesel proveniente do óleo de soja novo (Bio15) apresentou valor próximo ao limite da especificação, considerando o desvio (Tabela 7). Porém o método proposto de catálise ácida etílica mostrou uma menor eficiência, para as amostras oriundas de óleo de frangos, onde, de acordo com a Tabela 8, as

amostras Bio20 e Bio21 apresentam valores de 0,330 e 0,338% respectivamente, deixando-as fora da especificação da ANP (2008) (Figura 18).



**Figura 18.** Variação do glicerol total (GT) médio das amostras de biodiesel sintetizadas a partir das amostras dos óleos residuais.

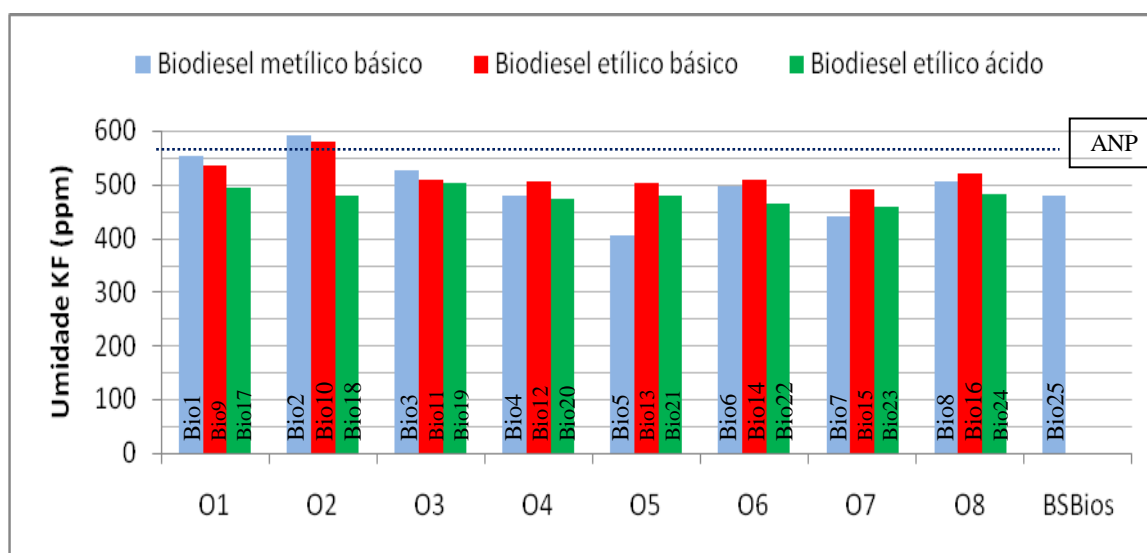
Este resultado pode ser relacionado diretamente à composição química dos ácidos graxos das amostras de óleo de frangos, que, entre todas que foram quantificadas neste estudo, apresentam as maiores concentrações de Ácidos graxos (AG) de cadeias curtas entre 28,11 % e 30,69 % e também as maiores proporções de ácidos graxos monoinsaturados (AGM), entre 47,68 % e 51,72 % (Tabela 9).

**Tabela 9.** Porcentagens de ácidos graxos de cadeia curta, saturados, monoinsaturados e poli-insaturados presentes nos óleos residuais utilizados como matéria-prima para a produção de biodiesel.

	Amostras						
	Bovino		Frangos			Soja	
	Óleo 1	Óleo 2	Óleo 3	Óleo 4	Óleo 5	Óleo 6	Óleo 7
% AG de cadeia curta	24,66 <sup>a</sup>	24,94 <sup>a</sup>	25,39 <sup>a</sup>	30,69 <sup>a</sup>	28,11 <sup>a</sup>	14,19 <sup>b</sup>	11,08 <sup>b</sup>
% AGS	27,98	26,64	28,33	30,98	28,84	18,22	15,18
% AGM	42,78	41,91	41,61	51,72	47,68	32,01	27,06
% AGPI	29,49	31,67	30,22	20,86	24,37	49,80	57,43

%AG (cadeia curta)<sup>a</sup> = C14:0+C14:1(n-7)+C15:0+C16:0+C16:1(n-9)+C16:1(n-7). %AG (cadeia curta)<sup>b</sup> = C14:0+C16:0+C16:1(n-7). %AGS = porcentagem dos Ácidos Graxos Saturados; %AGM = porcentagem dos Ácidos Graxos Monoinsaturados; %AGPI = porcentagem dos Ácidos Graxos Poliinsaturados.

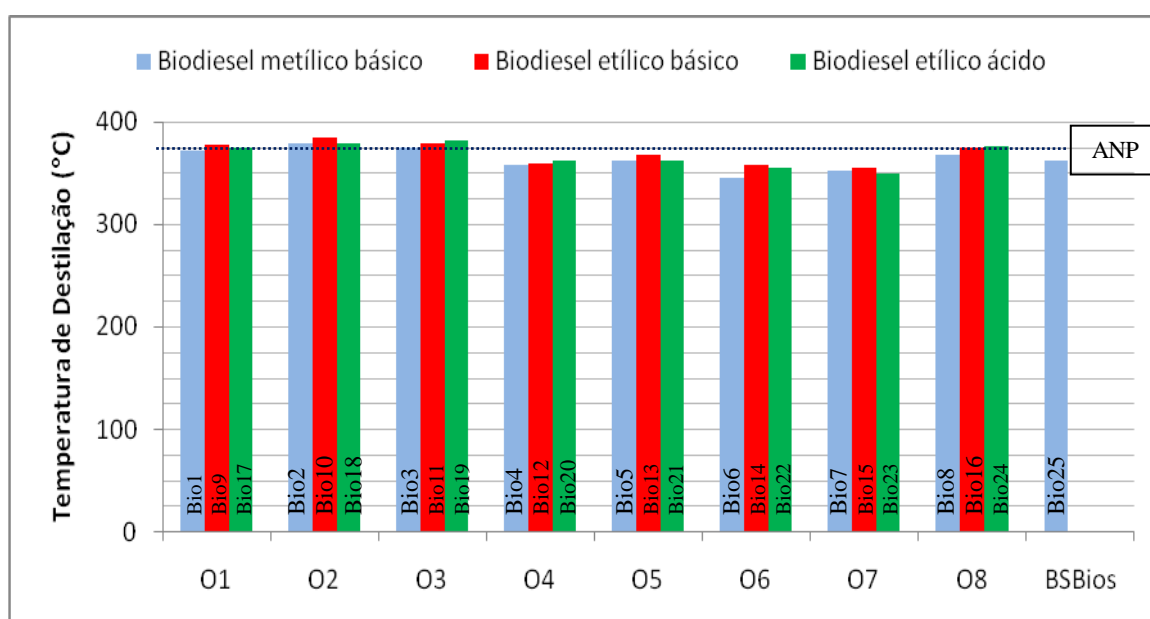
Outro fator que está associado aos processos de purificação e não de eficiência de reação, é a umidade, que causa transtornos principalmente no armazenamento, devido à hidrólise dos ésteres. A ANP (2008) estabelece que este parâmetro não seja superior a 500 ppm para a comercialização e recomenda que o biodiesel seja centrifugado, sendo que este processo, além de aumentar a eficiência da separação de água, também o torna mais rápido no processo produtivo. A grande maioria das amostras de biodiesel que foram produzidas atendeu a especificação, mesmo não passando por processo de centrifugação, nas quais foram utilizadas a filtração com sulfato de sódio anidro para retenção do excesso de umidade após a última lavagem. Somente as amostras metílicas de origem animal (Bio1 e Bio2) (Tabela 6) e as etílicas (Bio9 e Bio10) (Tabela 7) produzidas por catálise básica não atenderam a especificação, porém todas que envolveram o método catalítico proposto se mantiveram dentro do limite permitido (Figura 19). É importante ressaltar que as amostras, após, sintetizadas e filtradas foram mantidas sob refrigeração, e apesar de devidamente tampadas, o próprio manuseio em atmosferas diversas, pode gerar fatores de umidade muito difíceis de serem previstos.



**Figura 19.** Variação da umidade média das amostras de biodiesel sintetizadas a partir das amostras dos óleos residuais.

Outra característica físico-química analisada nas amostras foi a temperatura de destilação (Destilação de 90% - Tabelas 6, 7 e 8), que é um fator associado diretamente a composição química do biodiesel. Cadeias

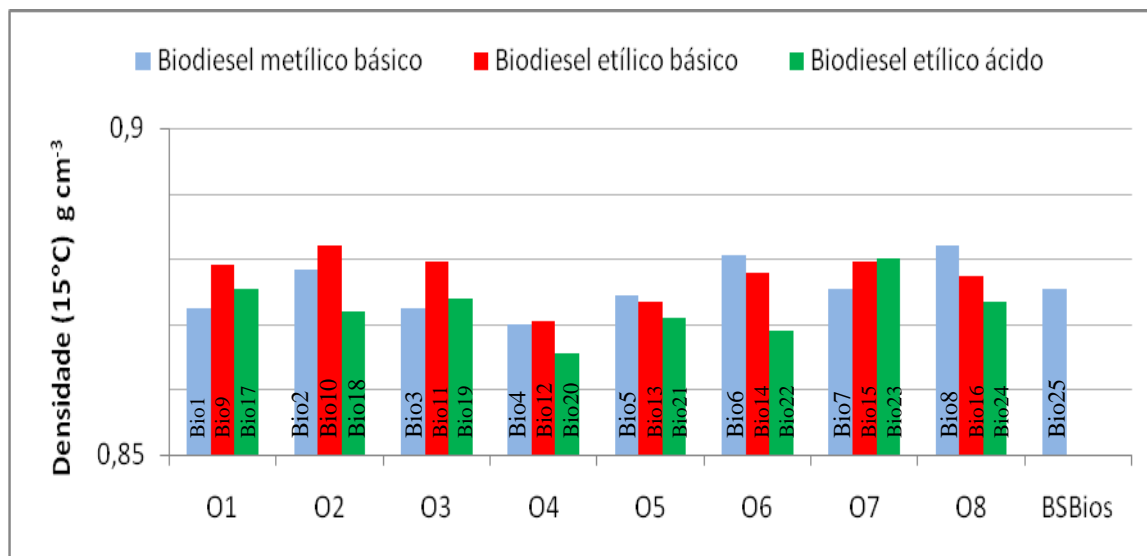
saturadas e monoinsaturadas apresentam pontos de ebulição superiores, quando comparados às respectivas (com mesmo número de carbono) que sejam poli-insaturadas (Goodrum, 2002; Goodrum e Geller, 2002). A Tabela 8 apresenta que as amostras de óleos de origem bovina (O1, O2 e O3) e de frangos (O4 e O5) possuem alto percentual de ácidos graxos saturados (AGS) e AGM. Diferentemente das amostras de óleos de soja (O6 e O7), onde predominam os ácidos graxos poli-insaturados (AGPI), portanto, entende-se como normal uma elevação da temperatura de destilação para todas as amostras de biodiesel que tem origem bovina ou de frangos (Figura 20).



**Figura 20.** Variação da temperatura de destilação média (90 %) das amostras de biodiesel sintetizadas a partir das amostras dos óleos residuais.

A densidade das amostras também foi uma propriedade físico-química avaliada e, de acordo com as normas EN 14214 (2008), ASTM D 6751 (2008) (Monteiro *et al.*, 2008) e ainda pela ANP (2008) são aceitos valores entre 0,860 e 0,900 g cm<sup>-3</sup>. Conforme a Figura 21, todas as amostras sintetizadas, independente da via catalítica atenderam a especificação, podendo-se destacar que as amostras oriundas de O4, caracterizam-se pelas menores densidades respectivas de cada síntese, o que pode ser associado a maior %AGM (51,72 % - Tabela 9). Além disso, observou-se também que o processo catalítico ácido realmente interfere nas estruturas poliinsaturadas dos ésteres, uma vez que as densidades das amostras de biodiesel etílicas produzidas por catálise ácida

ficaram inferiores às respectivas amostras produzidas por catálise básica, diminuindo o número de insaturações, como já havia sido observado através do I<sub>n</sub>I.



**Figura 21.** Variação da densidade das amostras de biodiesel sintetizadas a partir das amostras dos óleos residuais.

Este comportamento só não foi observado nas amostras provenientes dos óleos de soja novos (O7) que apresentaram um leve aumento, esperado para as amostras etílicas devido ao maior número de carbonos na cadeia e praticamente iguais para as amostras etílicas, independente do tipo de catálise. Fato que pode ser associados à presença de antioxidantes que são adicionados aos óleos de soja comerciais.

A Tabela 10 mostra os resultados físico-químicos obtidos para uma amostra fornecida pela BSBios de Marialva-PR, utilizando as mesmas técnicas e equipamentos que foram usados para análise de todas as amostras sintetizadas neste trabalho.

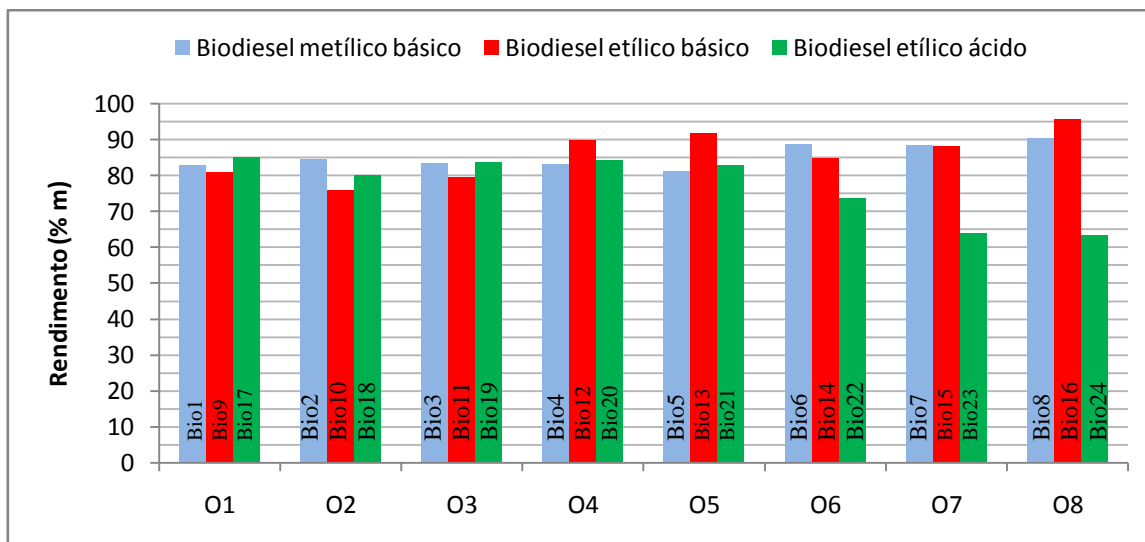
**Tabela 10.** Propriedades físico-químicas do biodiesel metílico fornecido pela BS Bios – Marialva – PR (Bio25).

Propriedades	
Viscosidade 40°C (mm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )	5,44±0,20
Ponto de fulgor (°C)	165±3
Ponto de combustão (°C)	188±1
Densidade (g cm <sup>-3</sup> )*	0,8755
Umidade KF (ppm)	445±12
Índice de iodo (g I <sub>2</sub> 100g <sup>-1</sup> )	83,06±1,31
Índice de acidez (mg KOH g <sup>-1</sup> )	0,66±0,20
Glicerina livre (%)	0,011±0,003
Glicerina total (%)	0,230±0,014
T de destilação (90%) °C*	362

Resultados expressos como média ± desvio padrão de 3 replicatas.\*Resultados expressos como média da duplicata.

#### 4.4 Rendimento dos processos de catálise

A Figura 22 mostra o rendimento em massa do biodiesel de todas as amostras sintetizadas, após uma sequência reacional em triplicata. Observa-se inicialmente que o óleo de soja novo (O7) e a blenda (O8), que é constituída por 85 % em massa de óleo de soja residual, não se adaptaram ao processo catalítico ácido seguido do básico que usa etanol. Os rendimentos para as amostras respectivas ficaram abaixo dos 65 %, o mesmo ocorrendo para o óleo de soja novo (O6) com rendimento abaixo de 75 %, que representam os menores resultados de todas as sínteses. Este fato pode ser relacionado diretamente à composição química dos óleos, que para estas amostras, apresentam predominância das cadeias poli-insaturadas (Tabela 3), porém para as amostras de óleos residuais bovinos (O1 a O3) e óleos residuais de frango (O4 e O5), onde há uma maior predominância de AGS e AGM (Tabela 9), este processo catalítico apresentou-se satisfatório, com rendimentos não inferiores a 80 % e chegando até 85 %.



**Figura 22.** Rendimento percentual médio em massa do biodiesel obtido a partir das amostras de óleos residuais (O1 a O6), óleo de soja novo (O7) e blenda (O8).

A catálise básica etílica mostrou ser influenciada pela elevada acidez dos óleos residuais apenas nas amostras de origem bovina, onde O2, que apresenta o maior IA ( $3,41 \text{ mg KOH g}^{-1}$ ) de acordo com a Tabela 2, apresentou o menor rendimento ( $76,08 \pm 2,421$  – Tabela 11). Por outro lado, a mesma mostrou-se muito eficiente para as amostras de óleos de frangos (O4 e O5) que apresentam as maiores porcentagens médias de AGM, acima de 47%, de acordo com a Tabela 9. Ainda entre as amostras de origem animal, tanto de origem bovina quanto de frangos pode-se associar o menor rendimento também ao IP, uma vez que para O2, ( $\text{IP} = 89,35 \pm 3,45 \text{ meq O}_2 \text{ kg}^{-1}$ ); e para O4, ( $\text{IP} = 84,30 \pm 4,50 \text{ meq O}_2 \text{ kg}^{-1}$ ) são os mais elevados entre todas as amostras utilizadas (Tabela 2), para as respectivas amostras de biodiesel obtidas pela catálise básica etílica os rendimentos foram os mais baixos, respectivamente 76,08 % e 89,84 % (Tabela 11).



**Tabela 11.** Rendimento percentual médio em massa do biodiesel obtido a partir das amostras de óleos residuais (O1 a O6), óleo de soja novo (O7) e blenda (O8).

Óleo de Origem	Biodiesel metílico básico	Biodiesel etílico básico	Biodiesel etílico ácido
O1 (bovino)	(Bio1) 82,99 ± 3,71	(Bio9) 80,86 ± 5,14	(Bio17) 85,21 ± 2,08
O2 (bovino)	(Bio2) 84,59 ± 2,58	(Bio10) 76,08 ± 2,42	(Bio18) 80,07 ± 1,42
O3 (bovino)	(Bio3) 83,52 ± 3,21	(Bio11) 79,60 ± 3,74	(Bio19) 83,83 ± 2,30
O4 (frangos)	(Bio4) 83,17 ± 3,98	(Bio12) 89,84 ± 2,05	(Bio20) 84,30 ± 0,84
O5 (frangos)	(Bio5) 81,46 ± 1,25	(Bio13) 91,83 ± 3,18	(Bio21) 82,94 ± 2,22
O6 (soja)	(Bio6) 88,72 ± 2,87	(Bio14) 84,85 ± 3,75	(Bio22) 73,76 ± 3,89
O7 (soja novo)	(Bio7) 88,59 ± 3,45	(Bio15) 88,26 ± 1,14	(Bio23) 63,98 ± 5,05
O8 (blenda)	(Bio8) 90,56 ± 0,58	(Bio16) 95,61 ± 1,95	(Bio23) 63,61 ± 4,65

Resultados expressos como média ± desvio padrão.

Ainda comparando o rendimento das amostras de origem animal (O1 a O5) com as amostras de óleo de soja (O6 e O7) ou a blenda (O8, onde predomina o óleo de soja), observou-se que a catálise básica etílica (Bio9, Bio10 e Bio11) é menos eficiente para as amostras bovinas, do que a catálise básica metílica (Bio1, Bio2 e Bio3) o que também pode ser associado à menor porcentagem de AGPI.

## 5 Conclusões

Os métodos de transesterificação com elevada temperatura usando catalisadores básicos, diminuem sensivelmente o rendimento de ésteres metílicos em amostras de óleos com considerada acidez. Os óleos residuais bovinos e de frangos apresentam uma composição de ésteres metílicos diferente do óleo de soja tradicional, com maior concentração de ácidos graxos

saturados e principalmente monoinsaturados, com uma sensível redução dos ácidos graxos poli-insaturados.

Todas as amostras de biodiesel oriundas de óleos residuais animais possuem condições de atender aos parâmetros determinados pela ANP. Apesar da viscosidade pouco mais elevada comparados com os de óleos de soja novos, devido a maior concentração de ácidos graxos saturados, ainda se encontram dentro do limite tanto para a norma EN 14214 (2008), quanto ASTM D 6751 (2008).

Os pontos de fulgor, combustão e a densidade, apresentados pelas amostras de biodiesel oriundo de óleo residual, são mais elevados do que o óleo diesel tradicional de petróleo, que apresenta um ponto de fulgor mínimo de 38°C (Petrobrás, 2012; ANP, 2013) o que pode melhorar a qualidade das misturas comercializadas, atualmente conhecida como B5, que apresenta 5 % de biodiesel no diesel de petróleo.

O índice de iodo apresenta valor muito satisfatório indicando uma possível estabilidade ao armazenamento e menor tendência à formação de polímeros. A umidade e a acidez que se encontram um pouco acima do limite estabelecido podem ser compensadas na mistura B5 ou podem ser submetidas a tratamento para a redução destes índices e até mesmo adição de conservantes assim que a síntese é efetuada, uma vez que o processo de armazenamento pode alterar principalmente o IA.

A catálise ácida utilizada neste trabalho demonstra uma sensível diminuição da concentração dos ésteres com cadeias poli-insaturadas, o que representa uma vantagem na estabilidade do produto, principalmente quanto ao armazenamento, mas, influencia em um aumento da viscosidade, porém sem comprometer os limites máximos estabelecidos para a comercialização.

A catálise ácida etílica apresentou-se inadequada para os óleos nos quais predominaram os AGPI, onde foram obtidos os piores rendimentos de reação, mas, para as amostras de origem bovina e de frangos, onde predominam os AGS e AGM, a síntese etílica ácida, seguida da básica proposta apresentou bons rendimentos.

A catálise básica etílica apresentou-se mais vantajosa para os óleos residuais onde predominam os AGM, no caso, para os óleos residuais de

frangos que obtiveram os melhores rendimentos em massa enquanto que a catálise básica metálica apresentou maiores rendimentos para amostras de óleos residuais onde predominam AGPI.

Entre os métodos realizados e as matérias-primas que foram caracterizadas pode-se dizer que a síntese etílica ácida é inadequada para o óleo residual de soja ou a blenda onde predomine este tipo de óleo, mas pode ser usada com bons rendimentos para os óleos residuais bovinos e de frangos, mesmo com elevados índices de acidez (IA). Já a síntese etílica básica não é apropriada para os óleos residuais bovinos, mas apresentou bons rendimentos para os óleos residuais de frangos, de soja e a blenda.

## REFERÊNCIAS

Abramovay, R. *Biocombustíveis: a energia da controvérsia*. São Paulo: Editora Senac, 2009. ISBN 978-85-7359-819-3.

Akoh, C. C.; Min, D. B. *Food Lipids - Chemistry, Nutrition and Biotechnology*. 928 p. CRC Press. 2008. ISBN 978-1-4200-4663-2.

Albuquerque, M. C. G.; Machado, Y. L.; Azevedo, D.C.S.; Calvacante Jr., C. L.; Firmiano, L. R.; Parente Jr., E. J. S. Properties of biodiesel oils formulated using different biomass sources and their blends. *Renewable Energy*, 34, 857-859, 2009.

Alptekin, E.; Canakci, M. Characterization of the key fuel properties of methyl ester-diesel fuel blends. *Fuel*, 88, 75-80, 2009.

Anand, K.; Sharma, R. P.; Mehta, P. S. Experimental investigations on combustion, performance and emissions characteristics of neat karanja biodiesel and its methanol blend in a diesel engine. *Biomass e Bioenergy*, 35, 533-541, 2011.

ANP-Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução no. 7 de 19/03/2008; Diário Oficial da União de 20/03/2008.

ANP-Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. <http://www.anp.gov.br/?id=268>, Acesso em janeiro de 2013.

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária. *Métodos Físico-Químicos para Análise de Alimentos*. Instituto Adolf Lutz, Brasília-MS. 1018 p. 2005. ISBN 85-334-1038-7.

AOCS - American Oil Chemists' Society. *Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society* (5th Ed) Press, Champaign, IL, 1998.

ASTM – American Society of Testing Materials. D6751. Biodiesel Standards and Testing. 2008.

Bannon, C. D.; Breen, G. J.; Craske, J. D.; Hai, N. T.; Harper, N. L.; O'Rourke, K. L. Analysis of fatty acid methyl esters with high accuracy and reliability. III. Literature review of and investigations into the development of rapid procedures for the methoxide-catalysed methanol of fats and oils. *Journal of Chromatography*, 247, 63-69, 1982.

Bansal, K.; McCrady, J.; Hansen, A.; Bhalerao, K. Thin layer chromatography and image analysis to detect glycerol in biodiesel. *Fuel*, 87, 3369-3372, 2008.

Barbosa, L. C de A. *Introdução a Química Orgânica*. São Paulo: Prentice Hall, 2004. ISBN: 85-7605-006-4.

Bernal, M.; Tinoco, L. K.; Torres, L.; Romero, D. M. and Montoya, D. Evaluating Colombian *Clostridium* spp. strains' hydrogen production using glycerol as substrate. *Electronic Journal of Biotechnology*, 16, 1-7, 2013.

Candeia, R. A.; Freitas, J. C. O.; Souza, M. A. F.; Conceição, M. M.; Santos, I. M. G.; Soledade, L. E. B.; Souza, A. G. Thermal and Rheological Behavior of Diesel and Methanol Biodiesel Blends. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 87, 653-656, 2007.

Carey, F. A. *Química Orgânica – Volume 2*. Porto Alegre: McGraw Hill – Bookman, 2008. ISBN 0-07-3047842-9

Chen, L.; Yin, P.; Liu, X.; Yang, L.; Yu, Z.; Guo, X.; Xin, X. Biodiesel production over copper vanadium phosphate. *Energy*, 36, 175-180, 2011.

Demirbas, A. Biodiesel production via non-catalytic SCF method and biodiesel fuel characteristics. *Energy Conversion and Management*, 47, 2271-2282, 2006.

Demirbas, A. Progress and recent trends in biodiesel fuels. *Energy Conversion and Management*. 50, 14-34, 2009.

de Moraes, V. S.; de Castro, E. V. R.; Carneiro, M. T. W. D.; Brandão, G. P.; Júnior, R. F.; de Sena, D. R. Cor ASTM: um método simples e rápido para determinar a qualidade do biodiesel produzido a partir de óleos residuais de fritura. *Química Nova*, 36, 587-592, 2013.

EN – European Committee for Standardization – 14214. For bio-auto fuels (2008).

Felizardo, P.; Baptista, P.; Menezes, J. C.; Correia, M. J. N. Multivariate near infrared spectroscopy models for predicting methanol and water content in biodiesel. *Analytica Chimica Acta*, 595, 107-113, 2007.

Fernando, S.; Karra, P.; Hernandez, R.; Jha, S. K. Effecty of incompletely converted soybean oil on biodiesel quality, *Energy*, 32, 844-851, 2007.

Ferrari, R. A., Oliveira, V. da S., Scabio, A. Biodiesel de soja – Taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia. *Química Nova*, 28, 19-23, 2005.

Filip, V.; Zajic, J.; Smidrhaj, J. Methanolysis of rapessed oil triacerides. *Revue Francaise de Corps Gras*, 39, 91-94, 1992.

Foglia, T. A.; Jones, K. C.; Nuñez, A.; Phillips, J. G.; Mittelbach, M. Comparison of chromatographic methods for the determination of bound glycerol in biodiesel. *Chromatographia*, 60, 305-311, 2004.

França, B. B. Equilíbrio Líquido-Líquido de Sistemas Contendo Biodiesel de Mamona + Glicerina + Álcool. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

Froehner, S.; Leithold, J.; Júnior, L. F. L. Transesterificação de óleos vegetais: caracterização por cromatografia em camada delgada e densidade. *Química Nova*, 30, 2016-2019, 2007.

Fukuda, H.; Kondo, A.; Noda, H. Biodiesel fuel production by transesterification of oils, *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 92, 405-416, 2001.

Furuta S.; Matsushashi H.; Arata K. (2004). Biodiesel fuel production with solid superacid catalysis in fixed bed reactor under atmospheric pressure. *Catalysis Communications*, 5, 721-723.

Ghesti, G. F.; de Macedo, J. L.; Dias, J. A.; Dias, S. C. L. Produção de biodiesel via transesterificação etélica com zeólitas básicas. *Química Nova*, 35, 119-123, 2012.

Gómez, M. E. G.; Hildige, R. H.; Leahy, J. J.; Rice, B. Winterisation of waste cooking oil methyl ester to improve cold temperature fuel properties. *Fuel*, 81, 33-39, 2002.

Gómez, M. F. D.; Lozano, O. E. L.; Regueiferio, M. G.; Mancheño, R. G.; Barragán, M. S. A. and Force, E. M. Estudio comparativo de La ozonización de aceites de girasol modificados genéticamente y sin modificar. *Química Nova*, 32, 2467-2472, 2011.

Goodrum, J. W. Volatility and boiling points of biodiesel from vegetable oils and tallow, *Biomass and Bioenergy*, 22, 205-211, 2002.

Goodrum J.W.;Geller, D. P. Rapid thermogravimetric measurements of boiling points and vapor pressure of saturated medium- and long-chain triglycerides. *Bioresource Technology*, 84, 75-80, 2002.

Grosser, M. *Diesel: The Man and the Engine*, New York: Antheneum, 1978.

Gumus, M. A comprehensive experimental investigation of combustion and heat release characteristics of a biodiesel (hazelnut kernel oil methyl ester) fueled direct injection compression ignition engine. *Fuel*, 89, 2802-2814, 2010.

Gutnikov, G. Fatty acid profiles of lipid samples. *Journal of Cromatography B*, 671, 71-89, 1995.

Gilbert, N.L., Guay, M.; Miller, J. D.; Judek, S.; Chan, C. C.; Dales, R. E. Levels and determinants of formaldehyde, acetaldehyde, and acrolein in residential indoor air in Prince Edward Island, Canada. *Environmental Research*, 99, 11-17, 2005.

ISO. International Organization for Standardization (ISO 5509). *Animal and vegetable fats and oils – Preparation of methyl esters of fatty acids*. International Organization for Standardization – ISO, 1-6, 1978.

Koc, A. B. Ultrasonic monitoring of glycerol settling during transesterification of soybean oil. *Bioresource Technology*, 100, 19-24, 2009.

Hage, D. S.; Carr, J. D. *Química Analítica e Análise Quantitativa*. 1. ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2012.

Hartman, L.; Lago, R. C. A. Rapid preparation of fatty acid methyl from lipids. *Laboratory Practice*, 22, 474-476, 1973.

Ibeto, C. N.; Ofoefule, A. U. and Ezeugwu, H. C. Fuel quality assessment of biodiesel produced from groundnut oil (*Arachis hypogea*) and its blend with petroleum diesel. *American Journal of Food Technology*, 6, 798-803, 2011.

Jeffery, G. H.; Basset, J.; Mendham, J.; Denney, R. C. *Vogel: Análise Química Quantitativa*. Rio de Janeiro: Editora LTC, 314-322, 1992.

Jeong, G. T.; Yang, H. S.; Park, D. H. Optimization of transesterification of animal fat ester using response surface methodology, *Bioresource Technology*, 100, 25-30, 2009.

Jham, G. N.; Teles, F. F. F.; Campos, L. G. Use of Aqueous HCl/MeOH as Esterification Reagent for Analysis of Fatty Acids Derived from Soybean. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 59, 132-133, 1982.

Jitputti J., Kitiyanan, B., Rangsunvigit, P., Bunyakiat, K., Attanatho L., Jenvanitpanjakul, P. Transesterification of crude palm kernel oil and crude coconut oil by different solid catalysts, *Chemical Engineering Journal*, 116, 61-66, 2006.

Karavalakis, G.; Hilari, D.; Givalou, L.; Karonis, D.; Stournas, S. Storage stability and ageing effect of biodiesel blends treated with different antioxidants. *Energy*, 36, 369-374, 2011.

Kitakawa N. S.; Honda H.; Kuribayashi H.; Toda T.; Fukumura T.; Yonemoto T. Biodiesel production using anionic ion-exchange resin as heterogeneous catalyst, *Bioresource Technology*, 98, 416-421, 2007.

Knothe, G.; Steidley, K. R. Kinematic viscosity of biodiesel fuel components and related compounds. Influence of compound structure and comparison to petrodiesel fuel components. *Fuel*, 84, 1059-1065, 2005.

Kouzu M.; Kasuno T.; Tajika M.; Sugimoto Y.; Yamanaka S.; Hidaka J. Calcium oxide as a solid base catalyst for transesterification of soybean oil and its application to biodiesel production, *Fuel*, 87, 2798-2806, 2008.

Lee, J. D. *Química Inorgânica não tão concisa*. Porto Alegre: Edgard Blucher, 1999. ISBN 8521201761

Lin, Y. C.; Hsu, K. H.; Chen, C. B. Experimental investigation of the performance and emissions of a heavy-duty diesel engine fueled with waste cooking oil biodiesel/ultra-low sulfur diesel blends. *Energy*, 36, 241-248, 2011.

Liu, S.; McDonald, T.; Wang, Y. Producing biodiesel from high free fatty acids waste cooking oil assisted by radio frequency heating. *Fuel*, 89, 2735-2740, 2010.

Lôbo, I. P.; Ferreira, S. L. C.; da Cruz, R. S. Biodiesel: Parâmetros de Qualidade e Métodos Analíticos. *Química Nova*, 32, 1596-1608, 2009.

Luetkmeyer, T.; Santos, R. M.; Silva, A. B.; Amado, R. S.; Vieira, E. C.; D'Elia, E. Analysis of Free and Total Glycerol in Biodiesel Using an Electrochemical Assay Based on a Two-Enzyme Oxygen-Electrode System. *Electroanalysis*, 22, 995-999, 2010.

Machado, Paulo R. M. Ésteres combustíveis em motor de ciclo diesel sob condições de pré-aquecimento e variação no avanço de injeção. *Tese de Doutorado*, Universidade Federal de Santa Maria, Centro de Ciências Rurais, RS, 2008.

Machado, Y. L.; Albuquerque, M. C. G.; Firmiano, L. R.; Parente JR, E. J. S.; Torres, A. E. B.; Azevedo, D. C. S.; Cavalcante JR, C. L. Blends de Biodiesel Usando Diferentes Fontes de Biomassa. *1º Congresso Brasileiro de Tecnologia de Biodiesel: Artigos Técnico Científicos*, 2, 268-271, 2006.

Martin, C. A.; de Oliveira, C. C.; Visentainer, J. V.; Matsushita, M.; de Souza, N. E. Optimization of the selectivity of a cyanopropyl stationary phase for the gas chromatographic analysis of *trans* fatty acids. *Journal of Chromatography A*, 1194, 111-117, 2008.

Martyanov, I. N.; Sayari, A. Comparative study of triglyceride transesterification in the presence of catalytic amounts of sodium, magnesium, and calcium methoxides. *Applied Catalysis A*, 339, 45-52, 2008.



Meher, L. C.; Sagar, D. V.; Naik, S, N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification: A review. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 10, 248-268, 2006.

McCormick R.L.; Ratcliff, M.; Moens L.; Lawrence, L. Several factors affecting the stability of biodiesel in standard accelerated tests. *Fuel Processing Technology*, 88, 651-657, 2007.

Milinsk, M. C.; Matsushita, M.; Visentainer, J. V.; Oliveira, C. C. de; de Souza, N. E. Comparative Analysis of Eight Esterification Methods in the Quantitative Determination of Vegetable Oil Fatty Acid Methyl Esters (FAME), *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 19, 1475-1483, 2008.

Monteiro, M. R.; Ambrozim, A. R. P., Lião, L. M.; Ferreira, A. G. Critical review on analytical methods for biodiesel characterization. *Talanta*, 77, 593-605, 2008.

Moon, J. F. *Rudolf Diesel and the Diesel Engine*, London: Priory Press, 1974.

Morrison, R.; Boyd, R. *Química Orgânica*. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 13. ed., 1996.

Murugan, S.; Ramaswamy, M. C.; Nagarajan, G. A comparative study on the performance, emission and combustion studies of a DI diesel engine using distilled tyrepyrolysis oil-diesel blends. *Fuel*, 87, 2111-2121, 2008.

O'Brien, R. D. *Fats and Oils: Formulating and Processing for Applications*. Pennsylvania: Technomic Publishing Company, 1998.

Olivera, D. S., Fonseca, X. D. S., Farias, P. N., Bezerra, D. S., Pinto, C. H. C., Souza, L. D., Santos, A. G. D., Matias, L. G. O. Obtenção do biodiesel através da transesterificação do óleo de *Moringa Oleífera Lam*. *Holos*, 01, 49-61, 2012.

Oliveira, J. S.; Montalvão, R.; Daher, L.; Suarez, P. A. Z.; Rubim, J. C. Determination of methyl ester contents in biodiesel blends by FTIR-ATR and FTNIR spectroscopies. *Talanta*, 69, 1278-1284, 2006.

Ott, L.; Bicker, M.; Vogel, H. Catalytic dehydration of glycerol in sub- and supercritical water: a new chemical process for acrolein production. *Green Chemistry*, 8, 214-220, 2006.

Paligova, J.; Jorikova, L.; Cvengros, J. Study of FAME stability. *Energy and Fuels*, 22, 1991-1996, 2008.

Pegas, M. M.; Amado, R. S.; Castro, E. V.; D'Elia, E. Analysis of free glycerol in biodiesel using an electrochemical assay based on a two-enzyme platinum microelectrode system. *Journal of Applied Electrochemistry*, 40, 2061-2065, 2010.

Pereira, C. M. P.; Hobuss, C. B.; Maciel, J. B.; Ferreira, L. R.; Pino, F. B. D.; Mesko, M. F.; Lopes, E. J.; Neto, P. C. Biodiesel renovável derivado de microalgas: avanços e perspectivas tecnológicas. *Química Nova*, 35, 2013-2018, 2012.

Petrobrás. Disponível em: <http://www.petrobras.com.br/pt/energia-e-tecnologia/fontes-de-energia/biocombustiveis> Acesso em 08 de dezembro de 2012.

Sánchez, A.; Maceiras, R.; Cancela, A.; Rodriguez, M. Influence of n-hexane on *in situ* transesterification of marine micro algae. *Energies*, 5, 243-257, 2012.

Sanli, H.; Canacki, M. Effects of Different Alcohol and Catalyst Usage on Biodiesel Production from Different Vegetable Oils. *Energy Fuels*, 22, 2713-2719, 2008.

Schuchardt, U.; Sercheli, R.; Vargas, R. M. Transesterification of vegetables oils: a review. *Journal of Brazilian Chemical Society*, 9, 199-210, 1998.

Scraag, A. H.; Morrison, J.; Shales, S. W. The use of a fuel containing *Clorella vulgaris* in a diesel engines. *Enzyme and Microbial Technology*, 33, 884-889, 2003.

Shahid, E. M. and Jamal, Y. A review of biodiesel as vehicular fuel. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 12, 2484-2494, 2008.

Silverstein, R. M.; Webster, F. X.; Kiemle, D. J. *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007.

Skoog, D. A.; Holler, F. J.; West, D. M. *Fundamentos de química analítica*. São Paulo: Thomson Learning, 2009.

Schober, S.; Seidl, I.; Mittelbach, M. Ester content evaluation in biodiesel from animal fats and lauric oils. *European Journal and Lipid Science Technology*, 108, 309-314, 2006.

Solomons, T. W. G.; Fryhle, C. B. *Química Orgânica*. 9. ed. v. 2. Rio de Janeiro-RJ: Editora LCT, 2009.

Stoffel, W.; Chu, F.; Ahrens, E. H. Jr. Analysis of long-chain fatty acids by gas-liquid chromatography. *Analytical Chemistry*, 31, 307-315, 1959.

Suppes, G. J.; Dasari, M. A.; Doskocil, E. J.; Mankidy, P. J.; Goff, M. J. Transesterification of soybean oil with zeolite and metal catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 257, 213-223, 2004.

Tanamati, A. A. C.; Godoy, H. T.; Cottica, S. M.; Oliveira, C. C.; Souza, N. E.; Visentainer, J. V. Physicochemical parameters and quantification of cis-trans fatty acid in soybean oil and cassava french fries during discontinued frying. *Acta Scientiarum: Technology*, 32, 427-433, 2010.

Tsolakis, A.; Megaritis, A.; Wyszynski, M. L.; Theinnoi, K. Engine performance and emissions of a diesel engine operating on diesel-RME (rapeseed methyl ester) blends with EGR (exhaust gas recirculation). *Energy*, 32, 2072-2080, 2007.

UBRABIO, União Brasileira de Biodiesel. Biodiesel: a força da matéria-prima. *Biodieselbr*, 13, 2009.

Valdez, H. da C.; Amado, R. S.; de Souza, F. C.; D'Elia, E.; Vieira, E. de C. Determinação de glicerol livre e total em amostras de biodiesel por método enzimático com detecção colorimétrica. *Química Nova*, 35, 601-607, 2012.

Vicente, G.; Martinez, M.; Aracil, J. Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems. *Bioresource Technology*, 92, 297-305, 2004.

Visentainer, J. V.; Franco, M. R. B. *Ácidos Graxos em óleos e gorduras: Identificação e quantificação*. São Paulo: Varela, 2006. ISBN 85-85519-99-1.

Visentainer, J. V. Aspectos analíticos da resposta do detector de ionização em chama para ésteres de ácidos graxos em biodiesel e alimentos. *Química Nova*, 35, 274-279, 2012.

Zagonel, G.; Zamora, P. P.; Ramos, L. P. Multivariate monitoring of soybean oil ethanolysis by FTIR. *Talanta*, 63, 1021-1025, 2004.

Zhang, Y.; Dube, M. A.; McLean, D. D. and Kates, M. Biodiesel production from waste cooking oil: 2. Economic assessment and sensitivity analysis. *Bioresource Technology*, 90, 229-240, 2003.

Zullaikah, S.; Lai, C.; Vali, S. R.; Ju, Y. A two-step acid-catalyzed process for the production of biodiesel from rice bran oil. *Bioresource Technology*, 96, 1889-1896, 2005.

## **Anexos**

**Anexo I.** Concentração dos ésteres metílicos de ácidos graxos ( $\text{mg g}^{-1}$ ) obtidos em óleo residual bovino (Óleo 1) empregando diferentes métodos de esterificação. BA (Bannon *et al.*, 1982), ISO (ISO 5509, 1978), HL (Hartman e Lago, 1973) e JA (Jham *et al.*, 1982).

EMAG	Óleo 1(BA)	Óleo 1 (ISO)	Óleo 1 (HL)	Óleo 1 (JA)
C14:0	9,25 ± 0,43	8,63 ± 0,21	8,12 ± 1,06	8,63 ± 0,69
C14:1(n-7)	3,48 ± 0,08 <sup>B</sup>	1,14 ± 0,22 <sup>A</sup>	1,46 ± 0,15 <sup>A</sup>	2,15 ± 0,33 <sup>C</sup>
C15:0	1,91 ± 0,20 <sup>D</sup>	1,13 ± 0,14 <sup>AB</sup>	0,97 ± 0,01 <sup>AC</sup>	1,03 ± 0,22 <sup>BC</sup>
C16:0	175 ± 2 <sup>A</sup>	186 ± 3 <sup>B</sup>	189 ± 2 <sup>C</sup>	183 ± 1 <sup>D</sup>
C16:1(n-9)	6,22 ± 0,41 <sup>D</sup>	3,29 ± 0,21 <sup>AB</sup>	3,09 ± 0,43 <sup>AC</sup>	3,53 ± 0,24 <sup>BC</sup>
C16:1(n-7)	28,2 ± 1,0	28,0 ± 1,7	28,3 ± 1,6	29,8 ± 1,0
C17:0	2,34 ± 0,31 <sup>A</sup>	4,13 ± 0,35 <sup>BC</sup>	3,73 ± 0,08 <sup>ABD</sup>	3,99 ± 1,10 <sup>CD</sup>
C17:1(n-7)	2,42 ± 0,18 <sup>B</sup>	1,64 ± 0,37 <sup>A</sup>	1,82 ± 0,12 <sup>A</sup>	-
C18:0	53,2 ± 0,6 <sup>A</sup>	54,3 ± 1,5 <sup>AB</sup>	47,6 ± 1,1 <sup>C</sup>	57,1 ± 1,1 <sup>B</sup>
C18:1(n-9)	317 ± 2 <sup>A</sup>	353 ± 3 <sup>B</sup>	347 ± 2 <sup>C</sup>	341 ± 1 <sup>D</sup>
C18:1(n-7)	13,0 ± 0,2 <sup>A</sup>	8,52 ± 0,51 <sup>B</sup>	6,38 ± 0,32 <sup>C</sup>	11,6 ± 1,1 <sup>A</sup>
C18:2 <i>t</i>	1,98 ± 0,17 <sup>B</sup>	0,310 ± 0,080 <sup>A</sup>	0,326 ± 0,033 <sup>A</sup>	-
C18:2(n-6)	239 ± 2 <sup>A</sup>	266 ± 1 <sup>B</sup>	226 ± 2 <sup>C</sup>	248 ± 3 <sup>D</sup>
C18:3(n-6)	0,738 ± 0,206 <sup>B</sup>	1,40 ± 0,21 <sup>A</sup>	1,18 ± 0,07 <sup>A</sup>	-
C18:3(n-3)	19,6 ± 0,5 <sup>A</sup>	18,1 ± 0,7 <sup>AB</sup>	18,9 ± 1,2 <sup>A</sup>	20,8 ± 0,9 <sup>AB</sup>
C18:3 <i>t</i>	1,48 ± 0,42 <sup>A</sup>	1,11 ± 0,11 <sup>AB</sup>	0,805±0,050 <sup>BC</sup>	1,30 ± 0,15 <sup>AC</sup>
C20:0	-	0,77 ± 0,12 <sup>A</sup>	0,885 ± 0,040 <sup>B</sup>	-
C20:1(n-9) <i>t</i>	-	-	1,06 ± 0,13	-
C20:1(n-9)	3,10 ± 0,25 <sup>A</sup>	3,73 ± 0,19 <sup>B</sup>	4,37 ± 0,19 <sup>C</sup>	2,75 ± 0,18 <sup>A</sup>
C20:2(n-6)	2,82 ± 0,21 <sup>A</sup>	1,88 ± 0,19 <sup>B</sup>	2,36 ± 0,11 <sup>C</sup>	-
C22:0	2,52 ± 0,44 <sup>A</sup>	2,44 ± 0,16 <sup>AB</sup>	2,78 ± 0,10 <sup>AB</sup>	1,53 ± 0,32 <sup>C</sup>
C22:2(n-6)	-	-	0,27 ± 0,04	-
C24:0	-	1,07 ± 0,15 <sup>A</sup>	0,911 ± 0,09 <sup>AB</sup>	0,66 ± 0,15 <sup>B</sup>
Total	883 ± 6 <sup>A</sup>	946 ± 14 <sup>B</sup>	891 ± 9 <sup>A</sup>	915 ± 4 <sup>C</sup>
ΣEMAGS	246 ± 1,3 <sup>B</sup>	260 ± 4,7 <sup>A</sup>	255 ± 4,3 <sup>A</sup>	256 ± 0,4 <sup>A</sup>
ΣEMAGM	373 ± 1,5 <sup>C</sup>	399 ± 4,7 <sup>A</sup>	392 ± 1,8 <sup>AB</sup>	391 ± 2,1 <sup>B</sup>
ΣEMAGP	264 ± 3,1 <sup>A</sup>	288 ± 1 <sup>B</sup>	250 ± 3,4 <sup>C</sup>	270 ± 2,1 <sup>A</sup>
ΣEMAG <i>trans</i>	3,45 ± 0,57 <sup>C</sup>	1,42 ± 0,05 <sup>AB</sup>	2,19 ± 0,22 <sup>A</sup>	1,29 ± 0,14 <sup>B</sup>

EMAG=Éster Metílico de Ácido Graxo. ΣEMAGS=Somatório dos Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos Saturados; ΣEMAGM=Somatório dos Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos Monoinsaturados; ΣEMAGP=Somatório dos Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos Poli-insaturados; ΣEMAG*trans*=Somatório dos Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos *trans*. BA=Método descrito por Bannon *et al.*, 1982; ISO=Método descrito pela ISO 5509, 1978; HL=Método descrito por Hartman e Lago, 1973 e JA=Método descrito por Jham *et al.*, 1982. Resultados expressos como média ± desvio padrão. Letras diferentes na mesma linha indicam diferenças significativas ( $P < 0,05$ ) pelo Teste de Tukey entre os métodos aplicados.

**Anexo II.** Concentração dos ésteres metílicos de ácidos graxos ( $\text{mg g}^{-1}$ ) obtidos em óleo residual bovino (Óleo 2) empregando diferentes métodos de esterificação. BA (Bannon *et al.*, 1982), ISO (ISO 5509, 1978), HL (Hartman e Lago, 1973) e JA (Jham *et al.*, 1982).

EMAG	Óleo 2 (BA)	Óleo 2 (ISO)	Óleo 2 (HL)	Óleo 2 (JA)
C14:0	6,23 ± 0,28	4,91 ± 0,44	4,82 ± 0,056	4,70 ± 0,26
C14:1(n-7)	1,40 ± 0,04 <sup>A</sup>	0,94 ± 0,15 <sup>B</sup>	1,08 ± 0,14 <sup>BC</sup>	1,35 ± 0,07 <sup>AC</sup>
C15:0	-	-	0,609 ± 0,07	-
C16:0	188 ± 2 <sup>AB</sup>	189 ± 2 <sup>AC</sup>	171 ± 2 <sup>D</sup>	185 ± 2 <sup>BC</sup>
C16:1(n-9)	3,85 ± 0,38 <sup>ABC</sup>	3,12 ± 0,36 <sup>AC</sup>	2,41 ± 0,19 <sup>CD</sup>	2,97 ± 0,52 <sup>ABD</sup>
C16:1(n-7)	36,4 ± 1,3 <sup>A</sup>	33,1 ± 1,6 <sup>ACD</sup>	34,5 ± 0,57 <sup>ABD</sup>	32,8 ± 1,6 <sup>BC</sup>
C17:0	-	-	2,82 ± 0,93	-
C17:1(n-7)	-	-	0,595 ± 0,18	-
C18:0	51,5 ± 1,6 <sup>A</sup>	51,4 ± 1,4 <sup>A</sup>	47,3 ± 1,2 <sup>B</sup>	49,1 ± 1,4 <sup>AB</sup>
C18:1(n-9)	339 ± 2 <sup>A</sup>	333 ± 1 <sup>A</sup>	317 ± 4 <sup>B</sup>	323 ± 3 <sup>B</sup>
C18:1(n-7)	15,4 ± 1,1 <sup>A</sup>	13,7 ± 0,1 <sup>A</sup>	6,93 ± 0,38 <sup>B</sup>	11,7 ± 4,0 <sup>AB</sup>
C18:2 <i>t</i>	1,55 ± 0,2 <sup>A</sup>	-	0,30 ± 0,01 <sup>A</sup>	-
C18:2(n-6)	268 ± 1 <sup>A</sup>	275,5 ± 4,5 <sup>A</sup>	253 ± 5 <sup>B</sup>	256 ± 4 <sup>B</sup>
C18:3(n-6)	-	1,52 ± 0,22	1,36 ± 0,22	-
C18:3(n-3)	21,0 ± 0,4 <sup>A</sup>	23,5 ± 1,0 <sup>AB</sup>	18,9 ± 0,4 <sup>AC</sup>	21,1 ± 1,71 <sup>ABC</sup>
C18:3 <i>t</i>	1,57 ± 0,58 <sup>A</sup>	-	0,37 ± 0,1 <sup>B</sup>	1,52 ± 0,08 <sup>A</sup>
C20:0	-	-	1,04 ± 0,07	-
C20:1(n-9) <i>t</i>	-	-	0,736 ± 0,32	-
C20:1(n-9)	1,84 ± 0,19 <sup>C</sup>	0,55 ± 0,10 <sup>AC</sup>	4,08 ± 0,22 <sup>BC</sup>	1,97 ± 1,72 <sup>C</sup>
C20:2(n-6)	1,38 ± 0,19 <sup>A</sup>	3,35 ± 0,34 <sup>BC</sup>	2,88 ± 0,19 <sup>BD</sup>	2,36 ± 0,95 <sup>ACD</sup>
C22:0	1,57 ± 0,08 <sup>AB</sup>	1,58 ± 0,23 <sup>AC</sup>	2,70 ± 0,12 <sup>D</sup>	1,92 ± 0,80 <sup>BCD</sup>
C22:2(n-6)	-	-	0,894 ± 0,041	-
C24:0	-	-	0,515 ± 0,18	-
Total	938 ± 9 <sup>A</sup>	937 ± 13 <sup>A</sup>	869 ± 11 <sup>B</sup>	897 ± 6 <sup>C</sup>
ΣEMAGS	247 ± 3,9 <sup>AB</sup>	247 ± 3,2 <sup>AC</sup>	235 ± 4,1 <sup>D</sup>	241 ± 2,4 <sup>BCD</sup>
ΣEMAGM	398 ± 4,7 <sup>C</sup>	387 ± 2,7 <sup>B</sup>	367 ± 3,7 <sup>A</sup>	374 ± 4,6 <sup>A</sup>
ΣEMAGP	292 ± 1,4 <sup>AC</sup>	302 ± 5,5 <sup>A</sup>	277 ± 5,8 <sup>B</sup>	282 ± 0,7 <sup>BC</sup>
ΣEMAG <i>trans</i>	3,13 ± 0,27 <sup>D</sup>	0,55 ± 0,10 <sup>C</sup>	1,41 ± 0,20 <sup>A</sup>	1,52 ± 0,08 <sup>A</sup>

EMAG=Éster Metílico de Ácido Graxo. ΣEMAGS=Somatório dos Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos Saturados; ΣEMAGM=Somatório dos Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos Monoinsaturados; ΣEMAGP=Somatório dos Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos Poli-insaturados; ΣEMAG*trans*=Somatório dos Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos *trans*. BA=Método descrito por Bannon *et al.*, 1982; ISO=Método descrito pela ISO 5509, 1978; HL=Método descrito por Hartman e Lago, 1973 e JA=Método descrito por Jham *et al.*, 1982. Resultados expressos como média ± desvio padrão. Letras diferentes na mesma linha indicam diferenças significativas ( $P < 0,05$ ) pelo Teste de Tukey entre os métodos aplicados.

**Anexo III.** Concentração dos ésteres metílicos de ácidos graxos ( $\text{mg g}^{-1}$ ) obtidos em óleo residual bovino (Óleo 3) empregando diferentes métodos de esterificação. BA (Bannon *et al.*, 1982), ISO (ISO 5509, 1978), HL (Hartman e Lago, 1973) e JA (Jham *et al.*, 1982).

EMAG	Óleo 3 (BA)	Óleo 3 (ISO)	Óleo 3 (HL)	Óleo 3 (JA)
C14:0	9,09 ± 0,41 <sup>A</sup>	8,16 ± 0,65 <sup>AB</sup>	7,52 ± 0,12 <sup>B</sup>	7,85 ± 0,70 <sup>AB</sup>
C14:1(n-7)	1,30 ± 0,18	1,45 ± 0,08	1,38 ± 0,35	1,26 ± 0,07
C15:0	0,845 ± 0,083	1,20 ± 0,17	1,08 ± 0,02	1,12 ± 0,25
C16:0	206 ± 2 <sup>B</sup>	187 ± 2 <sup>A</sup>	161 ± 2 <sup>C</sup>	184 ± 2 <sup>A</sup>
C16:1(n-9)	4,32 ± 0,29 <sup>A</sup>	3,60 ± 0,25 <sup>A</sup>	2,60 ± 0,26 <sup>B</sup>	3,40 ± 0,55 <sup>AB</sup>
C16:1(n-7)	33,3 ± 2,2 <sup>A</sup>	30,4 ± 1,3 <sup>AB</sup>	28,2 ± 0,6 <sup>BC</sup>	29,7 ± 1,4 <sup>AC</sup>
C17:0	4,28 ± 0,21	3,97 ± 0,41	4,08 ± 0,12	3,93 ± 0,29
C17:1(n-7)	2,25 ± 0,12	1,76 ± 0,19	1,92 ± 0,03	1,95 ± 0,41
C18:0	53,6 ± 0,9	54,3 ± 2,3	50,6 ± 1	51,9 ± 0,9
C18:1(n-9)	330 ± 2 <sup>A</sup>	331 ± 3 <sup>A</sup>	309 ± 0,65 <sup>B</sup>	325 ± 4,4 <sup>A</sup>
C18:1(n-7)	14,4 ± 0,8 <sup>A</sup>	12,9 ± 0,8 <sup>A</sup>	6,09 ± 0,38 <sup>B</sup>	12,4 ± 1,1 <sup>A</sup>
C18:2 <i>t</i>	1,59 ± 0,12 <sup>A</sup>	0,677 ± 0,121 <sup>B</sup>	0,309 ± 0,014 <sup>B</sup>	0,655 ± 0,318 <sup>B</sup>
C18:2(n-6)	265 ± 2 <sup>B</sup>	254 ± 3 <sup>A</sup>	222 ± 2 <sup>C</sup>	256 ± 3 <sup>A</sup>
C18:3(n-6)	-	1,29 ± 0,12	1,33 ± 0,16	-
C18:3(n-3)	20,4 ± 1,3	20,8 ± 1,1	18,1 ± 0,20	18,8 ± 0,92
C18:3 <i>t</i>	1,36 ± 0,16	0,78 ± 0,18	0,857 ± 0,08	0,97 ± 0,23
C20:0	-	0,866 ± 0,103	0,905 ± 0,014	-
C20:1(n-9) <i>t</i>	-	-	1,11 ± 0,10	-
C20:1(n-9)	2,87 ± 0,04	3,11 ± 0,36	3,98 ± 0,23	3,10 ± 0,50
C20:2(n-6)	1,78 ± 0,08 <sup>AB</sup>	3,12 ± 0,37 <sup>C</sup>	2,23 ± 0,18 <sup>ACD</sup>	1,75 ± 0,24 <sup>BD</sup>
C22:0	2,27 ± 0,32	3,19 ± 0,17	3,13 ± 0,13	2,66 ± 0,59
C22:2(n-6)	-	-	0,646 ± 0,22	-
C24:0	-	0,338 ± 0,034 <sup>A</sup>	1,17 ± 0,24 <sup>B</sup>	-
Total	954 ± 7 <sup>A</sup>	923 ± 15 <sup>AB</sup>	823 ± 4 <sup>C</sup>	907 ± 11,6 <sup>B</sup>
ΣEMAGS	278 ± 3 <sup>B</sup>	260 ± 4 <sup>A</sup>	232 ± 3 <sup>C</sup>	252 ± 2 <sup>A</sup>
ΣEMAGM	388 ± 4 <sup>A</sup>	384 ± 5 <sup>AB</sup>	353 ± 2 <sup>C</sup>	376 ± 6 <sup>B</sup>
ΣEMAGP	289 ± 2 <sup>B</sup>	279 ± 3 <sup>A</sup>	245 ± 2 <sup>C</sup>	277 ± 4 <sup>A</sup>
ΣEMAG <i>trans</i>	2,96 ± 0,08	2,73 ± 0,15	2,28 ± 0,08	2,57 ± 1,11

EMAG=Éster Metílico de Ácido Graxo. ΣEMAGS=Somatório dos Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos Saturados; ΣEMAGM=Somatório dos Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos Monoinsaturados; ΣEMAGP=Somatório dos Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos Poli-insaturados; ΣEMAG*trans*=Somatório dos Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos *trans*. BA=Método descrito por Bannon *et al.*, 1982; ISO=Método descrito pela ISO 5509, 1978; HL=Método descrito por Hartman e Lago, 1973 e JÁ=Método descrito por Jham *et al.*, 1982. Resultados expressos como média ± desvio padrão. Letras diferentes na mesma linha indicam diferenças significativas ( $P < 0,05$ ) pelo Teste de Tukey entre os métodos aplicados.

**Anexo IV.** Concentração dos ésteres metílicos de ácidos graxos ( $\text{mg g}^{-1}$ ) obtidos em óleo residual de frangos (Óleo 4) empregando diferentes métodos de esterificação. BA (Bannon *et al.*, 1982), ISO (ISO 5509, 1978), HL (Hartman e Lago, 1973) e JA (Jham *et al.*, 1982).

EMAG	Óleo 4 (BA)	Óleo 4 (ISO)	Óleo 4 (HL)	Óleo 4 (JA)
C14:0	6,58 ± 0,22 <sup>AB</sup>	6,66 ± 0,26 <sup>A</sup>	5,25 ± 0,10 <sup>C</sup>	6,12 ± 0,28 <sup>B</sup>
C14:1(n-7)	2,16 ± 0,11 <sup>A</sup>	2,06 ± 0,07 <sup>AB</sup>	1,72 ± 0,13 <sup>C</sup>	1,87 ± 0,05 <sup>BC</sup>
C15:0	1,62 ± 0,10 <sup>B</sup>	0,77 ± 0,25 <sup>A</sup>	0,606 ± 0,23 <sup>A</sup>	-
C16:0	218,4 ± 1,2 <sup>A</sup>	203 ± 2 <sup>B</sup>	189,3 ± 2,1 <sup>C</sup>	217 ± 3 <sup>A</sup>
C16:1(n-9)	4,91 ± 0,18 <sup>D</sup>	2,97 ± 0,54 <sup>AB</sup>	2,37 ± 0,50 <sup>AC</sup>	3,07 ± 0,18 <sup>BC</sup>
C16:1(n-7)	58,6 ± 0,6 <sup>A</sup>	59,1 ± 1,6 <sup>A</sup>	50,1 ± 0,9 <sup>B</sup>	53,6 ± 0,4 <sup>C</sup>
C17:0	1,84 ± 0,20	3,05 ± 0,50	2,60 ± 1,03	3,07 ± 0,10
C17:1(n-7)	1,39 ± 0,10	-	0,810 ± 0,088	-
C18:0	54,7 ± 1,7 <sup>A</sup>	50,6 ± 1,8 <sup>AB</sup>	46,9 ± 1,2 <sup>B</sup>	50,5 ± 1,68 <sup>AB</sup>
C18:1(n-9)	384 ± 9 <sup>A</sup>	384 ± 4 <sup>A</sup>	353 ± 4 <sup>B</sup>	374 ± 5 <sup>A</sup>
C18:1(n-7)	17,8 ± 0,63 <sup>A</sup>	8,52 ± 1,61 <sup>B</sup>	8,89 ± 1,58 <sup>B</sup>	15,6 ± 1,16 <sup>A</sup>
C18:2 <i>t</i>	3,40 ± 0,22 <sup>A</sup>	0,398 ± 0,236 <sup>B</sup>	0,370 ± 0,020 <sup>B</sup>	-
C18:2(n-6)	172 ± 7 <sup>A</sup>	174 ± 3 <sup>A</sup>	136 ± 3 <sup>B</sup>	171 ± 3 <sup>A</sup>
C18:3(n-6)	1,31 ± 0,18	1,60 ± 0,32	1,24 ± 0,33	-
C18:3(n-3)	12,2 ± 0,41 <sup>A</sup>	11,7 ± 1,64 <sup>A</sup>	7,59 ± 0,24 <sup>B</sup>	11,3 ± 0,1 <sup>A</sup>
C18:3 <i>t</i>	2,07 ± 0,23 <sup>A</sup>	2,35 ± 0,24 <sup>A</sup>	0,355 ± 0,025 <sup>B</sup>	-
C20:0	1,15 ± 0,07	1,30 ± 0,15	0,925 ± 0,35	-
C20:1(n-9)	2,31 ± 0,29	3,02 ± 1,62	4,24 ± 0,40	2,55 ± 0,27
C22:0	1,08 ± 0,13	1,30 ± 0,75	0,709 ± 0,231	-
C22:2(n-6)	-	0,417 ± 0,405	0,992 ± 0,238	-
C24:0	-	0,988 ± 0,320	-	-
Total	947,9 ± 8,7 <sup>A</sup>	915 ± 9 <sup>B</sup>	814,7 ± 8,5 <sup>C</sup>	899 ± 11 <sup>B</sup>
ΣEMAGS	287 ± 1 <sup>A</sup>	267 ± 4 <sup>B</sup>	287 ± 1 <sup>A</sup>	267 ± 5 <sup>B</sup>
ΣEMAGM	471 ± 8 <sup>A</sup>	457 ± 4 <sup>AB</sup>	471 ± 8 <sup>A</sup>	451 ± 4 <sup>B</sup>
ΣEMAGP	188 ± 7	188 ± 2	188 ± 7	182 ± 3
ΣEMAG <i>trans</i>	5,48 ± 0,26 <sup>A</sup>	2,75 ± 0,59 <sup>B</sup>	5,48 ± 0,26 <sup>A</sup>	-

EMAG=Éster Metílico de Ácido Graxo. ΣEMAGS=Somatório dos Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos Saturados; ΣEMAGM=Somatório dos Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos Monoinsaturados; ΣEMAGP=Somatório dos Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos Poli-insaturados; ΣEMAG*trans*=Somatório dos Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos *trans*. BA=Método descrito por Bannon *et al.*, 1982; ISO=Método descrito pela ISO 5509, 1978; HL=Método descrito por Hartman e Lago, 1973 e JÁ=Método descrito por Jham *et al.*, 1982. Resultados expressos como média ± desvio padrão. Letras diferentes na mesma linha indicam diferenças significativas ( $P < 0,05$ ) pelo Teste de Tukey entre os métodos aplicados.



**Anexo V.** Concentração dos ésteres metílicos de ácidos graxos ( $\text{mg g}^{-1}$ ) obtidos em óleo residual de frangos (Óleo 5) empregando diferentes métodos de esterificação. BA (Bannon *et al.*, 1982), ISO (ISO 5509, 1978), HL (Hartman e Lago, 1973) e JA (Jham *et al.*, 1982).

EMAG	Óleo 5(BA)	Óleo 5(ISO)	Óleo 5(HL)	Óleo 5(JA)
C14:0	6,39 ± 0,31 <sup>AB</sup>	7,75 ± 1,36 <sup>A</sup>	5,41 ± 0,31 <sup>BC</sup>	4,21 ± 0,16 <sup>C</sup>
C14:1(n-7)	1,48 ± 0,18 <sup>A</sup>	2,55 ± 0,10 <sup>B</sup>	1,41 ± 0,11 <sup>A</sup>	0,756 ± 0,76 <sup>A</sup>
C16:0	192 ± 6	197 ± 2,0	198 ± 3	201 ± 1
C16:1(n-9)	4,07 ± 0,05 <sup>A</sup>	3,90 ± 0,69 <sup>AB</sup>	3,02 ± 0,14 <sup>BC</sup>	2,67 ± 0,29 <sup>C</sup>
C16:1(n-7)	49,0 ± 1,3	49,1 ± 2,4	50,6 ± 1,1	50,6 ± 1,3
C17:0	1,61 ± 0,31	1,59 ± 0,11	2,12 ± 0,29	-
C17:1(n-7)	0,655 ± 0,070	-	-	-
C18:0	45,1 ± 1,4 <sup>A</sup>	55,8 ± 0,86 <sup>B</sup>	51,9 ± 4,4 <sup>B</sup>	44,2 ± 1,1 <sup>A</sup>
C18:1(n-9)	362 ± 6 <sup>AB</sup>	352 ± 6 <sup>A</sup>	372 ± 8 <sup>BC</sup>	379 ± 5 <sup>C</sup>
C18:1(n-7)	14,1 ± 1,3	12,3 ± 0,4	14,9 ± 2,6	12,9 ± 1,5
C18:2 <i>trans</i>	2,22 ± 0,22	2,57 ± 0,11	2,09 ± 0,13	-
C18:2(n-6)	204 ± 5 <sup>ABC</sup>	194 ± 5 <sup>AD</sup>	203 ± 2 <sup>BD</sup>	216 ± 6 <sup>C</sup>
C18:3(n-6)	1,25 ± 0,12	1,20 ± 0,10	-	-
C18:3(n-3)	16,1 ± 0,3 <sup>ABC</sup>	14,1 ± 1,7 <sup>A</sup>	17,4 ± 0,5 <sup>BD</sup>	17,3 ± 0,2 <sup>CD</sup>
C18:3 <i>trans</i>	2,06 ± 0,11	2,72 ± 0,58	1,87 ± 0,42	1,26 ± 0,98
C20:0	0,656 ± 0,069	-	1,02 ± 0,32	0,867 ± 0,007
C20:1(n-9)	2,04 ± 0,55	2,78 ± 0,32	2,06 ± 0,94	2,29 ± 0,15
C22:0	0,746 ± 0,116 <sup>AB</sup>	1,45 ± 0,06	0,624 ± 0,132 <sup>AC</sup>	0,518 ± 0,440 <sup>BC</sup>
Total	907 ± 20	900 ± 16	928 ± 5	933 ± 1
ΣEMAGS	284 ± 8 <sup>B</sup>	263 ± 4 <sup>A</sup>	260 ± 6 <sup>A</sup>	251 ± 3 <sup>A</sup>
ΣEMAGM	433 ± 8 <sup>ABC</sup>	423 ± 4 <sup>A</sup>	445 ± 6 <sup>BD</sup>	448 ± 6 <sup>CD</sup>
ΣEMAGP	224 ± 5 <sup>ABC</sup>	212 ± 4 <sup>AD</sup>	223 ± 3 <sup>BDE</sup>	235 ± 6 <sup>CE</sup>
ΣEMAG <i>trans</i>	4,28 ± 0,02 <sup>AB</sup>	5,29 ± 0,69 <sup>AC</sup>	3,96 ± 0,56 <sup>BC</sup>	1,26 ± 0,97 <sup>D</sup>

EMAG=Éster Metílico de Ácido Graxo. ΣEMAGS=Somatório dos Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos Saturados; ΣEMAGM=Somatório dos Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos Monoinsaturados; ΣEMAGP=Somatório dos Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos Poli-insaturados; ΣEMAG*trans*=Somatório dos Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos *trans*. BA=Método descrito por Bannon *et al.*, 1982; ISO=Método descrito pela ISO 5509, 1978; HL=Método descrito por Hartman e Lago, 1973 e JA=Método descrito por Jham *et al.*, 1982. Resultados expressos como média ± desvio padrão. Letras diferentes na mesma linha indicam diferenças significativas ( $P < 0,05$ ) pelo Teste de Tukey entre os métodos aplicados.

**Anexo VI.** Concentração dos ésteres metílicos de ácidos graxos ( $\text{mg g}^{-1}$ ) obtidos em óleo residual de soja (Óleo 6) empregando diferentes métodos de esterificação. BA (Bannon *et al.*, 1982), ISO (ISO 5509, 1978), HL (Hartman e Lago, 1973) e JA (Jham *et al.*, 1982).

EMAG	Óleo 6 (BA)	Óleo 6 (ISO)	Óleo 6 (HL)	Óleo 6 (JA)
C14:0	1,98 ± 0,06	2,60 ± 0,89	2,74 ± 0,58	1,84 ± 0,11
C16:0	125,5 ± 2,1 <sup>A</sup>	128 ± 6 <sup>A</sup>	110,7 ± 6 <sup>B</sup>	111 ± 2 <sup>B</sup>
C16:1(n-7)	4,24 ± 0,08	4,12 ± 0,18	4,03 ± 0,10	4,24 ± 0,48
C18:0	39,3 ± 2,2	34,5 ± 4,3	34,7 ± 1,3	35,4 ± 2,0
C18:1(n-9)	288 ± 5 <sup>B</sup>	274 ± 3 <sup>C</sup>	244 ± 3 <sup>A</sup>	248 ± 4 <sup>A</sup>
C18:1(n-7)	13,6 ± 0,9	12,5 ± 1,6	11,2 ± 0,2	11,6 ± 0,7
C18:2 <i>trans</i>	1,47 ± 0,19	1,50 ± 0,25	2,05 ± 0,30	1,95 ± 0,15
C18:2(n-6)	418,7 ± 2,5 <sup>A</sup>	405,8 ± 8,7 <sup>A</sup>	378 ± 4 <sup>B</sup>	380 ± 5 <sup>B</sup>
C18:3(n-6)	0,860 ± 0,068	1,07 ± 0,62	1,38 ± 0,12	1,58 ± 0,15
C18:3(n-3)	46,7 ± 2,5 <sup>AB</sup>	37,9 ± 1,9 <sup>C</sup>	42,7 ± 1,9 <sup>ACD</sup>	43,8 ± 1,2 <sup>BD</sup>
C18:3 <i>trans</i>	2,17 ± 0,16	2,00 ± 0,30	2,15 ± 0,15	2,47 ± 0,42
C20:1(n-9)	2,13 ± 0,05 <sup>AB</sup>	2,15 ± 0,11 <sup>AC</sup>	1,97 ± 0,26 <sup>BC</sup>	2,68 ± 0,02 <sup>D</sup>
C22:0	3,11 ± 0,16	3,61 ± 0,17	3,23 ± 0,40	3,42 ± 0,24
Total	944 ± 13 <sup>B</sup>	907 ± 6 <sup>C</sup>	835 ± 8 <sup>A</sup>	844 ± 14 <sup>A</sup>
ΣEMAGS	171 ± 5 <sup>A</sup>	169 ± 5 <sup>A</sup>	151 ± 5 <sup>B</sup>	152 ± 4 <sup>B</sup>
ΣEMAGM	308 ± 6 <sup>A</sup>	293 ± 2 <sup>B</sup>	262 ± 3 <sup>C</sup>	267 ± 5 <sup>C</sup>
ΣEMAGP	468 ± 3 <sup>A</sup>	444 ± 9 <sup>A</sup>	421 ± 6 <sup>C</sup>	425 ± 6 <sup>C</sup>
ΣEMAG <i>trans</i>	3,65 ± 0,15 <sup>ABC</sup>	3,50 ± 0,41 <sup>AD</sup>	4,20 ± 0,16 <sup>BDE</sup>	4,42 ± 0,52 <sup>CE</sup>

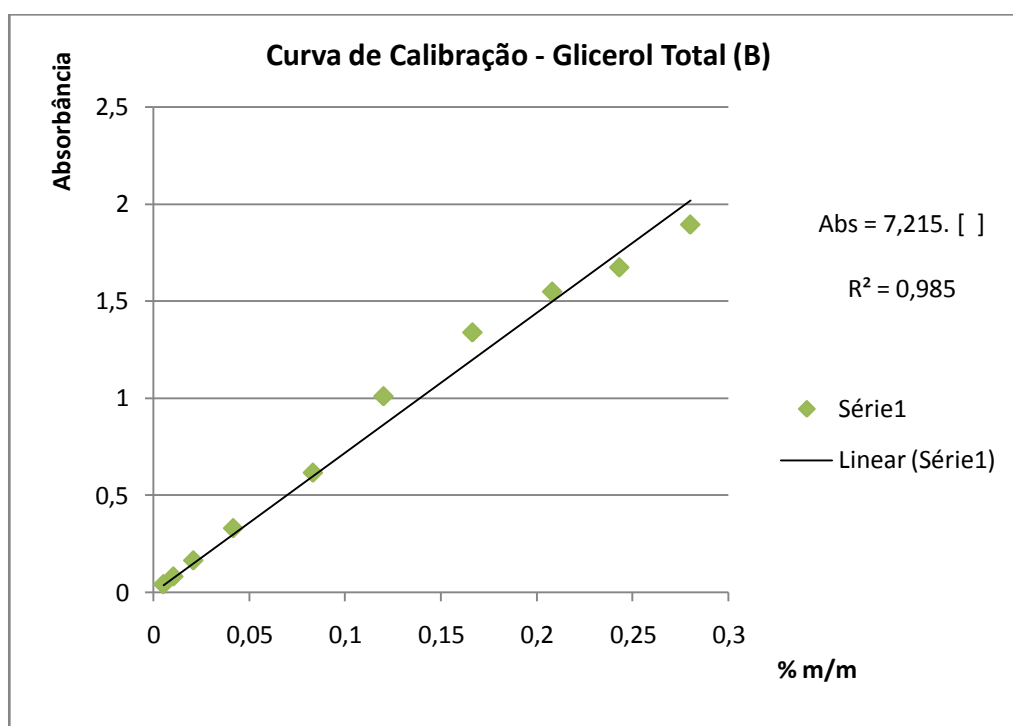
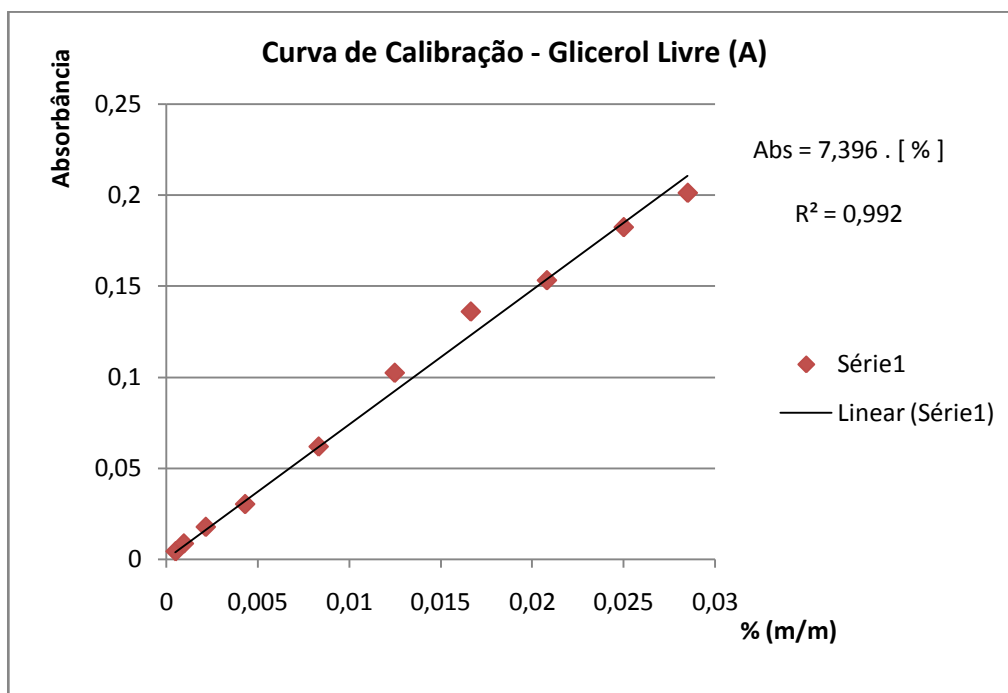
EMAG=Éster Metílico de Ácido Graxo. ΣEMAGS=Somatório dos Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos Saturados; ΣEMAGM=Somatório dos Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos Monoinsaturados; ΣEMAGP=Somatório dos Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos Poli-insaturados; ΣEMAG*trans*=Somatório dos Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos *trans*. BA=Método descrito por Bannon *et al.*, 1982; ISO=Método descrito pela ISO 5509, 1978; HL=Método descrito por Hartman e Lago, 1973 e JA=Método descrito por Jham *et al.*, 1982. Resultados expressos como média ± desvio padrão. Letras diferentes na mesma linha indicam diferenças significativas ( $P < 0,05$ ) pelo Teste de Tukey entre os métodos aplicados.

**Anexo VII.** Concentração dos ésteres metílicos em mg g<sup>-1</sup> de amostra ± desvio padrão obtidos em óleo de soja novo (Óleo 7) e óleo de soja residual (Óleo 6) através do método BA (Bannon *et al.*, 1982) de esterificação.

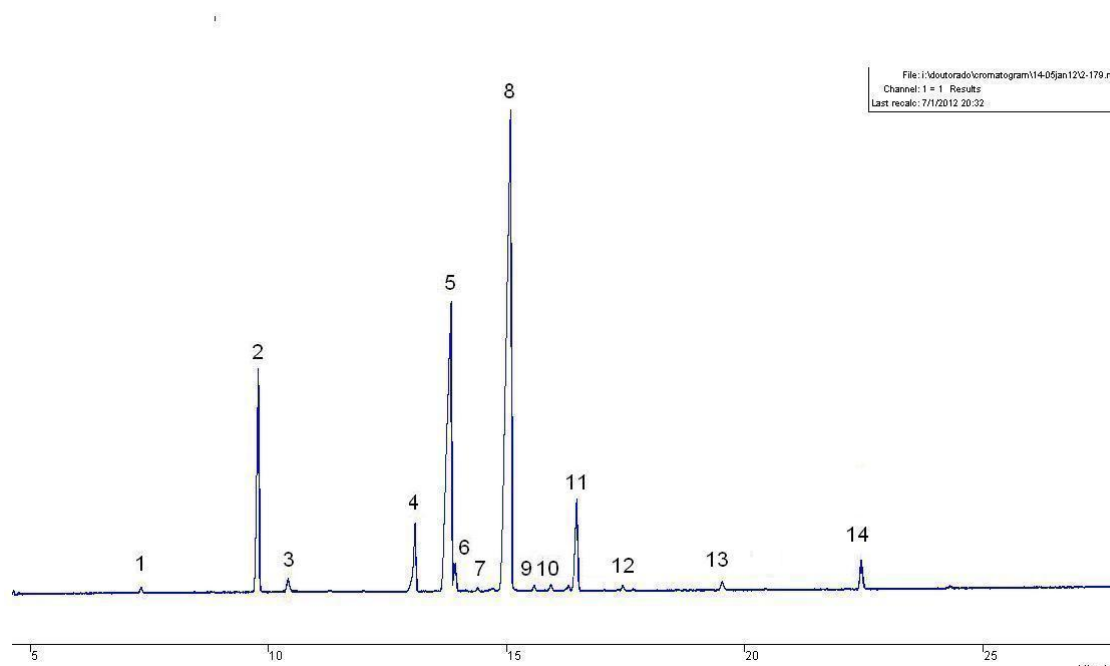
EMAG	Óleo 7 (BA)	Óleo 6 (BA)
C14:0	0,711 ± 0,08	1,98 ± 0,06
C16:0	100 ± 2	125,5 ± 2,1
C18:0	30,9 ± 1,7	39,3 ± 2,2
C18:1(n-9)	232 ± 3	287,6 ± 4,8
C18:1(n-7)	11,9 ± 1,3	13,6 ± 0,9
C18:2 <i>trans</i>	9,31 ± 1,87	1,47 ± 0,19
C18:2(n-6)	464 ± 5	418,7 ± 2,5
C18:3(n-6)	7,68 ± 0,57	0,860 ± 0,068
C18:3(n-3)	47,5 ± 5,4	46,7 ± 2,5
C18:3 <i>trans</i>	2,38 ± 0,06	2,17 ± 0,16
C20:0	1,10 ± 0,47	-
C20:1(n-9)	1,61 ± 0,11	2,13 ± 0,05
C22:0	3,85 ± 0,30	3,11 ± 0,16
C24:0	1,31 ± 0,15	-
Total	909 ± 4	944 ± 13
ΣEMAGS	138 ± 4	171 ± 5
ΣEMAGM	246 ± 2	308 ± 6
ΣEMAGP	522 ± 5	468 ± 3
ΣEMAG <i>trans</i>	11,7 ± 4,8	3,65 ± 0,15

EMAG=Éster Metílico de Ácido Graxo. ΣEMAGS=Somatório dos Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos Saturados; ΣEMAGM=Somatório dos Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos Monoinsaturados; ΣEMAGP=Somatório dos Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos Poli-insaturados; ΣEMAG*trans*=Somatório dos Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos *trans*. BA=Método descrito por Bannon *et al.*, 1982. Resultados expressos como média ± desvio padrão.

**Anexo VIII.** Curva de calibração para determinação de glicerol livre (GL): A e glicerol total (GT): B.

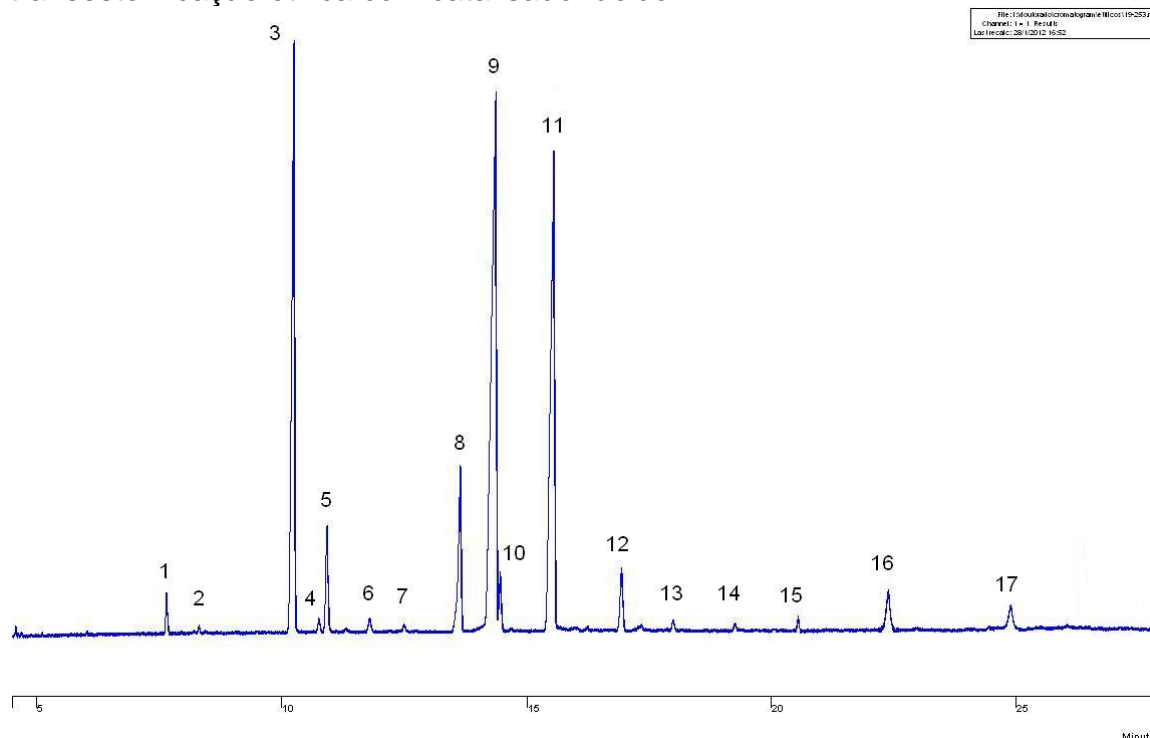


**Anexo IX.** Cromatograma obtido de óleo residual de soja, empregando transesterificação realizada através do método Hartman e Lago (1973).



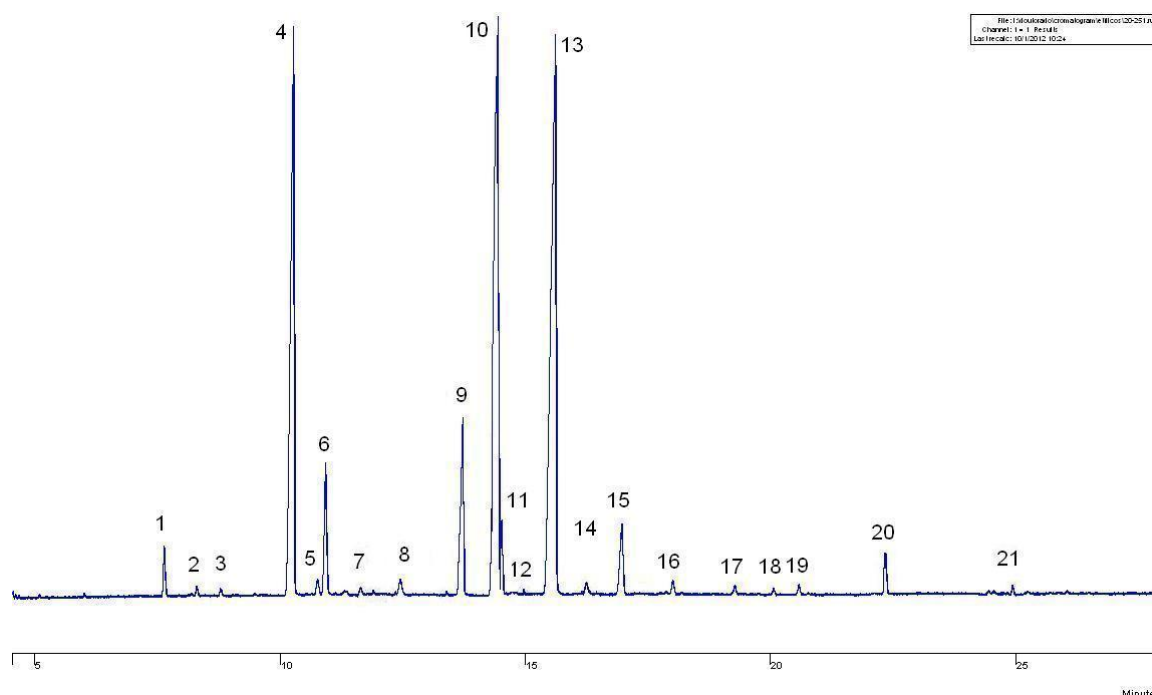
(1) C14:0; (2) C16:0; (5); (3)C16:1(n-7); (4) C18:0; (5) C18:1(n-9); (6) C18:1(n-7); (7) C18:2trans; (8) C18:2(n-6); (9) C18:3(n-6); (10) C18:3trans; (11) C18:3(n-3); (12) C20:1(n-9); (23) C22:0; (14) C23:0 (padrão interno).

**Anexo X.** Cromatograma obtido de óleo residual de frangos, empregando transesterificação etílica com catalisador ácido.



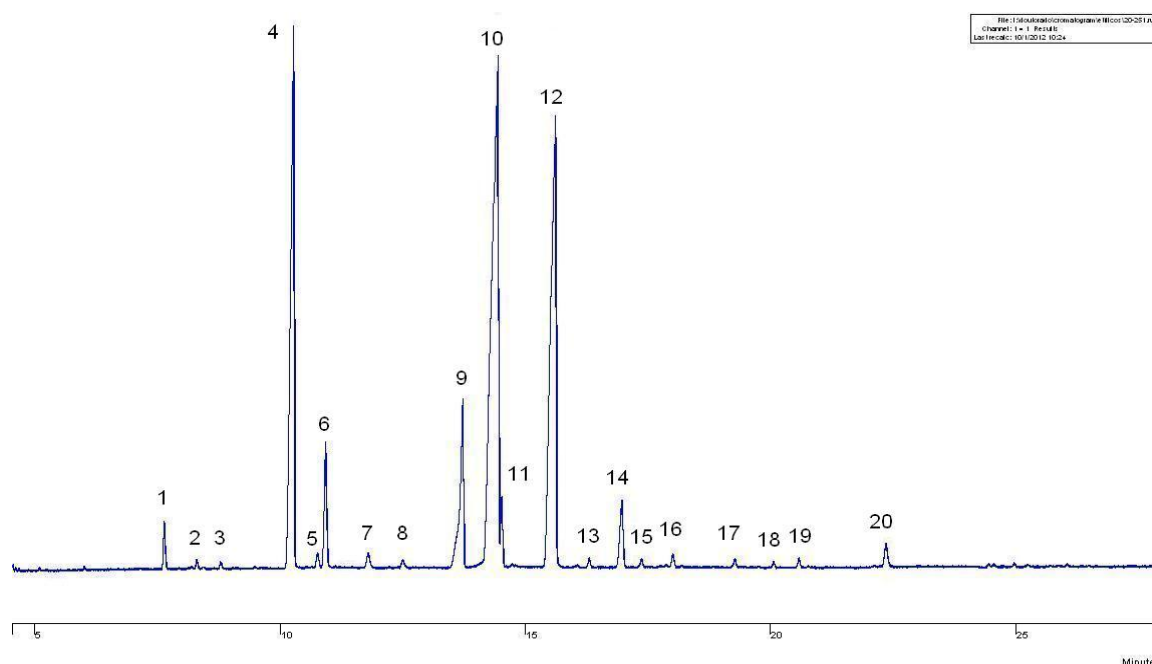
(1) C14:0; (2) C14:1(n-7); (3) C16:0; (4) C16:1(n-9); (5)C16:1(n-7); (6) C17:0; (7) C17:1(n-7); (8) C18:0; (9) C18:1(n-9); (10) C18:1(n-7); (11) C18:2(n-6); (12) C18:3(n-3); (13) C20:1(n-9); (14) C20:2(n-6); (15) C22:2(n-6); (16) C23:0 (padrão interno) (17) C24:0.

**Anexo XI.** Cromatograma obtido de óleo residual bovino, empregando transesterificação etílica com catalisador básico.



(1) C14:0; (2) C14:1(n-7); (3) C15:0; (4) C16:0; (5) C16:1(n-9); (6) C16:1(n-7); (7) C17:0; (8) C17:1(n-7); (9) C18:0; (10) C18:1(n-9); (11) C18:1(n-7); (12) C18:2*trans*; (13) C18:2(n-6); (14) C18:3*trans*; (15) C18:3(n-3); (16) C20:1(n-9); (17) C20:2(n-6); (18) C22:0; (19) C22:2(n-6); (20) C23:0 (padrão interno) (21) C24:0.

**Anexo XII.** Cromatograma obtido de óleo residual de frangos, empregando transesterificação etílica com catalisador básico.



(1) C14:0; (2) C14:1(n-7); (3) C15:0; (4) C16:0; (5) C16:1(n-9); (6) C16:1(n-7); (7) C17:0; (8) C17:1(n-7); (9) C18:0; (10) C18:1(n-9); (11) C18:1(n-7); (12) C18:2(n-6); (13) C18:3*trans*; (14) C18:3(n-3); (15) C20:1(n-9) *trans*; (16) C20:1(n-9); (17) C20:2(n-6); (18) C22:0; (19) C22:2(n-6); (20) C23:0 (padrão interno).

**Anexo XIII.** Cálculo do fator de correção teórico (FCT) e do fator de correção éster/ácido (FCEA) para os ésteres etílicos de ácidos graxos (EEAG).

Ácido Graxo	Massa molar (éster metílico) g mol <sup>-1</sup>	Massa molar (éster etílico) g mol <sup>-1</sup>	Massa de C (éster etílico) g mol <sup>-1</sup>	% de Carbono (éster etílico)	FCT (padrão C23:0)	Massa molar (ácido carboxílico) g mol <sup>-1</sup>	FCEA*
C14:0	242,4008	256,4276	180,165	70,2595	1,06659	228,3740	1,12284
C14:1	240,3850	254,4118	180,165	70,8162	1,05820	226,3582	1,12393
C15:0	258,4276	270,4544	192,176	71,0567	1,05462	242,4008	1,11573
C16:0	270,4544	284,4812	204,187	71,7752	1,04406	256,4272	1,10940
C16:1	268,4386	282,4654	204,187	72,2874	1,03667	254,4118	1,11027
C17:0	284,4812	298,5080	216,198	72,4262	1,03468	270,4544	1,10373
C17:1	282,4654	296,4922	216,198	72,9186	1,02769	268,4386	1,10451
C18:0	298,5080	312,5348	228,209	73,0187	1,02628	284,4812	1,09861
C18:1	296,4922	310,5190	228,209	73,4928	1,01966	282,4654	1,09932
C18:2	294,4764	308,5032	228,209	73,9729	1,01305	280,4496	1,10003
C18:3	292,4606	306,4874	228,209	74,4595	1,00643	278,4338	1,10075
C20:0	326,5616	340,5884	252,231	74,0574	1,01189	312,5380	1,08975
C20:1	324,5458	338,5726	252,231	74,4983	1,00590	310,5190	1,09034
C20:2	322,5300	336,5568	252,231	74,9446	0,99990	308,5032	1,09093
C21:0	340,5884	354,6152	264,242	74,5151	1,00567	326,5616	1,08591
C22:0	354,6152	368,6420	276,253	74,9388	0,99989	340,5884	1,08237
C22:1	352,5994	366,6262	276,253	75,3509	0,99452	338,5726	1,08285
C22:2	350,5836	364,6104	276,253	75,7674	0,98905	336,5568	1,08335
C23:0	368,6420	-	276,253**	74,9380	1,00000	354,6152	1,0396***
C24:0	382,6688	396,6956	300,275	75,6940	0,99001	368,6420	1,07610

\*FCEA = Fator de correção éster etílico (massa molar do éster etílico / massa molar do ácido carboxílico respectivo)

\*\*Massa de carbono referente ao éster metílico. \*\*\*FCEA para o éster metílico.