



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE – FURG
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
TECNOLÓGICA E AMBIENTAL – PPGQTA
ESCOLA DE QUÍMICA E ALIMENTOS

BLENDAS SEBO/SOJA PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL:
Proposta de um processo batelada homogêneo

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Fábio Carvalho Magalhães

Rio Grande, 2010

**BLENDAS SEBO/SOJA PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL:
Proposta de um processo batelada homogêneo como
alternativa para Agricultura Familiar**

por:

Fábio Carvalho Magalhães

Dissertação apresentada ao curso de mestrado do programa de pós graduação em química tecnológica e ambiental, área de concentração em química orgânica tecnológica, da Universidade Federal do Rio Grande, como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Química**.

Orientador: Prof. Dr. Joaquín Ariel Morón Villarreyes

Rio Grande, RS, Brasil
2010

UNIVERSIDADE FEDERAL DE RIO GRANDE – FURG
Escola de Química e Alimentos
Programa de Pós-Graduação em Química Tecnológica e Ambiental

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a dissertação de mestrado

BLENDAS SEBO/SOJA PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL:
Proposta de um processo batelada homogêneo como alternativa para agricultura familiar

Elaborado por
Fábio Carvalho Magalhães

Como requisito parcial para a obtenção de grau de
Mestre em Química Tecnológica e Ambiental

Comissão Examinadora

Prof. Dr. Joaquín Ariel Morón Villarreyes
(Orientador – Presidente)

Prof. Dr. Eder João Lenardão - UFPEL

Luiz Antônio de Almeida Pinto – FURG

Prof. Dr. Marcelo Gonçalves Montes D'Oca – FURG

Rio Grande, 25 de maio de 2010

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos que ajudaram de alguma forma na execução deste trabalho, seja de forma direta ou indireta. Em especial:

Aos meus pais, pela confiança que depositaram em mim durante todos esses anos, me possibilitando chegar até onde cheguei.

Ao orientador prof. Joaquín Villarreyes, por me guiar por um campo até então pouco conhecido por mim;

Aos demais professores da Escola de Química e Alimentos, em particular ao professor Paulo Beck, pela disposição em ajudar, partilhar conhecimento e cooperar com o meu trabalho.

À empresa Giovelli Óleos Industriais Ltda., pela recepção, atenção e boa vontade em me receber na indústria e em fornecer material e ao engenheiro químico Adilson Bertollo, que foi meu anfitrião em Guarani das Missões, RS para visitar a empresa e adquirir a matéria-prima (óleo degomado) para o projeto de mestrado.

Aos meus amigos e companheiros de laboratório Jacqueline Kautz, Danielle Moraes, Carolina Lopes e todos os demais pelo conhecimento trocado, pelo companheirismo, enfim, por tornarem meu tempo no laboratório mais agradável.

Às alunas da iniciação científica Renata Oberherr, Juliane Martins e especialmente à Luelen Zanetti, por todo auxílio prestado durante o mestrado na execução das tarefas e pela responsabilidade com que acompanhavam o trabalho.

A FURG pela oportunidade oferecida e a CAPES pela bolsa de pesquisa.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades do sebo bovino.	10
Tabela 2 – Perfil graxo de gorduras animais.....	12
Tabela 3 – Propriedades do biodiesel obtido de diferentes gorduras animais e do diesel nº2.	13
Tabela 4 – Especificações e normas para o diesel e biodiesel.....	21
Tabela 5 – Faixa de Índice de Iodo para diferentes óleos e gorduras.	26
Tabela 6 – Acidez típica para diferentes óleos e gorduras	27
Tabela 7 – Resultados obtidos por diversos autores na produção de biodiesel de gorduras animais.....	36
Tabela 8 – Composição (%p) em ácidos graxos dos ésteres metílicos da soja e do sebo bovino.....	44
Tabela 9 – Rendimentos da esterificação das blendas sebo:soja com 5% de sebo (AG: TG 1:16) e 33% de sebo (AG: TG 1:3) para 50g de amostra	48
Tabela 10 – Efeito do uso de Na_2CO_3 sobre os rendimentos da reação de esterificação.	55
Tabela 11 – Condições do processo proposto.....	58

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	(a) Molécula de ácido graxo; (b) Molécula de triglicerídeo.	6
Figura 2 -	Produção anual de biodiesel no Brasil	7
Figura 3 -	Produção anual de biodiesel nos EUA	8
Figura 4 -	Produção de biodiesel na União Européia	8
Figura 5 -	Emissões de poluentes em motores de carga pesada:	9
Figura 6 -	Reações de (a) esterificação e (b) transesterificação.	24
Figura 7 -	Reação de formação do sabão.	27
Figura 8 -	Processos de produção de biodiesel a partir de gorduras animais	28
Figura 9 -	Processo de produção de biodiesel a partir de sebo bovino	29
Figura 10 -	Processo de produção de biodiesel a partir de sebo bovino com duas reações alcalinas	29
Figura 11 -	Processos de produção de biodiesel a partir de gorduras suínas e através de duas rotas catalíticas distintas	30
Figura 12 -	Processos de produção de biodiesel a partir de blenda sebo/girassol.	31
Figura 13 -	Conversão dos AG vs. Tempo.	32
Figura 14 -	Processos para a produção de biodiesel a partir de gordura suína	34
Figura 15 -	Processos para a produção de biodiesel de óleo de soja ou gordura bovina usando catálise ácida e alcalina em uma planta piloto	35
Figura 16 -	Processos para a produção de biodiesel de gordura bovina por catálise ácida seguido de catálise básica.....	36
Figura 17 -	Cromatograma do sebo bovino	44
Figura 18 -	Cromatograma do óleo de soja.	45
Figura 19 -	Caracterização oleoquímica de blendas Sebo:Óleo.	46
Figura 20 -	Efeito da alteração das variáveis sobre a conversão da esterificação.	49
Figura 21 -	Conversão dos ácidos graxos nas diferentes condições para (a) 5% de catalisador e (b) 10% de catalisador	50

Figura 22 - Diagrama de blocos da seqüência de etapas do processo.	52
Figura 23 - Formação de água na reação de esterificação para conversão de 100% dos AG.	56
Figura 24 - Processo de produção de biodiesel a partir de blendas com sebo bovino.....	57

LISTA DE SÍMBOLOS, SIGLAS E ABREVIATURAS

%m	Porcentagem em mols
%p	Porcentagem em massa
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AG	Ácido graxo
ANP	Agência Nacional do Petróleo
ASTM	<i>American Standard of Test and Methods</i>
BXX	Diesel mineral com XX% volumétrico de biodiesel, Ecodiesel
CFPP	<i>Cold flow pluggin point</i> , ponto de entupimento de filtro (°C)
EBB	<i>European Biodiesel Board</i>
EN	Norma européia
HPA	Hidrocarboneto poliaromático
IA	Índice de acidez (mg/g)
II	Índice de iodo (cg/g)
IS	Índice de saponificação (mg/g)
LTFT	<i>Low temperature flow test</i> , Menor temperatura de fluidez (°C)
M _{AG}	Massa molar do ácido graxo (g/mol)
M _{TG}	Massa molar do triglicerídeo (g/mol)
NBB	<i>National Biodiesel Board</i>
T _{CO}	Temperatura inicial de cristalização (°C)
TG	Triglicerídeo

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	3
2	REVISÃO DA LITERATURA	6
2.1.	O Biodiesel	6
2.2.	Propriedades físicas e químicas do sebo bovino e do biodiesel de origem animal	9
2.3.	Gordura animal na produção de biodiesel.....	11
2.4.	Gordura animal na combustão interna.	17
2.5.	Especificações do biodiesel	21
2.6.	Tecnologia química para a produção de biodiesel	24
3	OBJETIVOS.....	37
4	MATERIAIS E MÉTODOS	38
4.1.	Reagentes e Materiais:	38
4.2.	Métodos	38
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
5.1.	Caracterização da matéria prima e determinação da blenda no estado líquido.	44
5.2.	Reações de esterificação/transesterificação	48
5.3.	Esterificação	48
5.4.	Transesterificação	51
5.5.	Etapas de tratamento	51
5.6.	Pré-tratamentos	53
5.7.	Tratamentos após esterificação.....	53
5.8.	Tratamentos após transesterificação.....	56
5.9.	Proposta de um processo	57

6	CONCLUSÃO	60
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	62

RESUMO

Neste trabalho foi desenvolvido um processo em batelada para a produção de biodiesel de blendas sebo bovino:óleo de soja, empregando matérias primas com baixo grau de tratamento e um fluxograma com todas as etapas do processo foi levantado. Estudaram-se blendas entre sebo (sólido, $IA=53\text{mg/g}$) e óleo de soja degomado (líquido, $IA=1,4\text{mg/g}$). Encontrou-se que a blenda com 20% de sebo mantém-se líquida na temperatura ambiente da região, tem um índice de acidez de 11mg/g e apresenta o melhor resultado na reação de esterificação. Desta forma, é possível evitar um custo com energia para fusão da gordura que pode ultrapassar 200kJ/kg por etapa. O acréscimo de Na_2CO_3 após a reação de esterificação neutralizou o catalisador ácido, aumentou o rendimento e reduziu significativamente o número de lavagens, tornando o efluente do processo mais limpo e livre de contaminantes. Os produtos formados da reação do ácido sulfúrico com o sal não são agressivos ao meio ambiente nas quantidades geradas e são facilmente retirados do processo. A reação de transesterificação foi seguida de evaporação e centrifugação para possibilitar a separação da fase de ésteres e da glicerina e aumento do rendimento de biodiesel, respectivamente.

Palavras-chave:

Biodiesel, desenvolvimento de processos, blendas sebo/soja.

ABSTRACT

In this work a batch process for biodiesel production of beef tallow:soybean oil blends using raw materials with low degree of processing was developed and a flowchart with all stages of the process was raised. Blends between beef tallow (solid, AV=53mg/g) and crude soybean oil (liquid, AV=1,4mg/g) were studied. It was found that the blend with 20% beef tallow remains liquid in region room temperature, has an average acid value of 11mg/g and shows the best results in the esterification reaction. This way it is possible to avoid a cost with energy for melting that may exceed 200kJ/kg at each step. The addition of sodium carbonate after the esterification reaction neutralized the acid catalyst, increased yields and significantly reduced the number of washes, making the process effluent cleaner and free of contaminants. The product formed from the reaction of sulfuric acid and the salt is not harmful to the environment in the generated quantities and are easily removed from the process. The transesterification reaction was followed by evaporation and centrifugation to allow the phase separation of the esters and glycerin and the increase of the yield of biodiesel, respectively.

Keywords:

Biodiesel, process development, tallow/soybean blends.

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos tem crescido o interesse por fontes alternativas de energia devido, dentre outros fatores, à redução das reservas de petróleo e aos danos ao meio ambiente causados por emissões industriais e veiculares, que agravam constantemente o efeito estufa. Tal interesse tem se traduzido em pesquisas acadêmicas, industriais e incentivos governamentais por processos ecologicamente corretos e economicamente viáveis.

Segundo Tickell (2006), os combustíveis são constituídos por cadeias carbônicas existentes tanto no petróleo como em matérias primas vegetais e animais. Antes de Thomas Edison inventar a lâmpada elétrica, na América já se utilizava a combustão de gordura animal, óleo de baleia especificamente, para iluminação. Com o início da Revolução Industrial, no século XIX o foco energético foi a intensificação da indústria baleeira para exploração do óleo de espermaceti contido na cabeça do cachalote (*Physeter macrocephalus*), que foi utilizado intensivamente para iluminação e lubrificação. Neste período o óleo extraído de um único cetáceo de 36 toneladas equivalente a 85 barris, era cotado em cerca de U\$3000 enquanto uma fazenda típica era avaliada em U\$2500. Após a Revolução Industrial o óleo de baleia deixou de ser um bem vital devido aos altos custos de construção de navios especializados para caça em alto mar por longo tempo, a redução da população de baleias e a redução da tripulação baleeira, recolocadas em outras indústrias devido à ascensão dos setores petrolífero e têxtil.

Combustíveis líquidos podem ser obtidos de substâncias graxas por reações como craqueamento. Egloff & Nelson (1932) aplicaram craqueamento térmico em gorduras animais de origem marinha (foca) para a produção de gasolina. Chang & Wan (1947) usaram craqueamento térmico e catalítico ao óleo e sabões do tungue também para produzir gasolina. Snåre *et al.* (2007) aplicaram descarboxilação do estearato de etila e produziram óleo diesel empregando o catalisador heterogêneo comercial Pd/C.

Os ésteres alquílicos, ou biodiesel, receberam grande destaque na última década devido a serem produzidos de matéria-prima renovável como óleos vegetais e gorduras animais esterificadas ou transesterificadas. Muitas pesquisas já foram

realizadas sobre o "combustível verde" que é acrescentado ao diesel mineral em diferentes proporções volumétricas.

No Brasil há um enfoque especial para a produção do combustível utilizando o etanol como álcool reagente, uma vez que o país domina a tecnologia de sua produção e sua indústria é consolidada e auto-suficiente. Somado a isso, o biodiesel produzido do etanol torna-se completamente renovável, uma vez que este álcool é produzido a partir de cana-de-açúcar e não de fontes minerais como pode ser o metanol.

A oleaginosa mais usada para a produção do biocombustível no país é a soja (77,2% da produção total; ANP), porém outras fontes podem ser empregadas e aquelas não alimentares são particularmente interessantes, como é o caso da mamona (*Ricinus communis*) e do pinhão manso (*Jatropha curcas*), que podem ser plantados em regiões áridas; e da gordura bovina, que possui baixo custo e tem nos biocombustíveis um destino apropriado e lucrativo. O sebo bovino é a segunda matéria prima mais utilizada para a produção de biodiesel no Brasil, representando 17,1% do total produzido no país (ANP, fevereiro de 2010).

A gordura de porco é um pouco menos saturada do que a gordura bovina. Pesquisas relatando sua aplicação na produção de biodiesel são facilmente encontradas na literatura (LEE *et al.*, 2002; DIAS *et al.*, 2009). Outras gorduras animais já estudadas para a produção do biocombustível incluem frango (CUNHA, 2008; BHATTI, *et al.*, 2008), carneiro (BHATTI, *et al.*, 2008), cabra (YILMAZ, M.; KARAKAYA, M., 2009), pato (CHUNG *et al.*, 2009) e iaque (ZHANG *et al.*, 2009).

Na Mongólia há grande criação de iaque, um bovino em que apenas a gordura não é aproveitada de alguma forma, pois não é própria para consumo humano. Assim, há interesse em produzir biodiesel a partir da gordura do animal para ser acrescentado ao diesel mineral, o que reduziria a poluição do ar e geraria uma fonte de lucro extra para pequenos criadores, ao mesmo tempo em que reduziria emissões de CO₂. (<<http://www.mercycorps.org/countries/mongolia/14416>>, 2008).

Neste trabalho é estudada a reação de esterificação/transesterificação de blendas envolvendo gordura animal (sebo bovino) com óleo vegetal (soja) visando verificar:

a) A relação Sebo:Óleo que se mantém no estado líquido. A solubilização de gordura sólida em óleo vegetal permite o seu processamento em sistemas homogêneos, evitando custos com energia necessária para derreter a blenda durante as etapas intermediárias do processo.

b) O sebo bovino de alta acidez é uma mistura com razões Ácido graxo:Triglicerídeo em proporções variáveis. Por exemplo, sebos refinados são isentos de acidez enquanto os comerciais podem apresentar teores de ácidos graxos livres de 15% ou mais. Na produção de biodiesel, o refino de óleos ácidos encarece o processo. Esses ácidos graxos livres podem ser esterificados numa primeira etapa implicando um estudo aprofundado da reação de esterificação ocorrendo em meio a triglicerídeos. Com essa finalidade, foi elaborado um projeto experimental fatorial do tipo 2^k estudando três variáveis: A razão Ácido graxo:Triglicerídeo (AG:TG) que depende da proporção Sebo:Óleo utilizada; a razão Ácido graxo:Etanol (AG:EtOH) visando determinar a quantidade adequada do excesso de álcool que favorece a conversão, porém que não impeça que o contato entre catalisador e reagentes seja prejudicado devido a um efeito de diluição; e o teor percentual (C) de catalisador (em relação ao ácido graxo livre).

Um processo em regime batelada deve ser desenvolvido utilizando uma esterificação e uma transesterificação (*two-step*) para a produção de biodiesel a partir destas blends líquidas de gordura animal/óleo vegetal.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1.O BIODIESEL

O biodiesel é um combustível composto de alquil ésteres de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de óleos vegetais ou de gorduras animais. Foi introduzido na matriz energética brasileira em janeiro de 2005 pela Lei nº 11.097.

É obtido principalmente a partir de triglicerídeos, constituinte majoritário de óleos e gorduras.

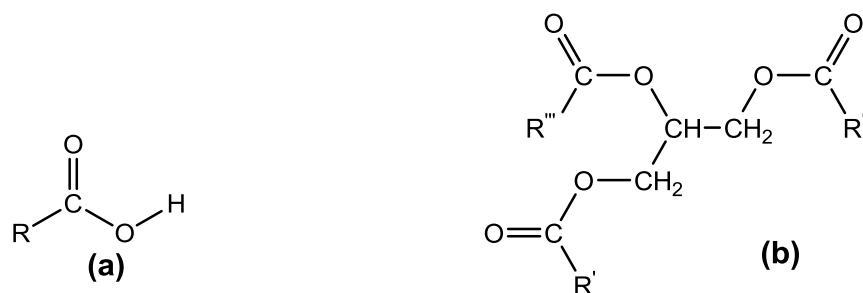


Figura 1 - (a) Molécula de ácido graxo; (b) Molécula de triglicerídeo.

O Brasil é um dos maiores produtores e consumidores de biodiesel, com uma produção total de quase 1,2 bilhões de litros em 2008 e mais de 808 milhões litros produzidos no primeiro semestre de 2009. A Figura 2 mostra o crescimento da produção mensal de biodiesel no Brasil nos últimos anos.

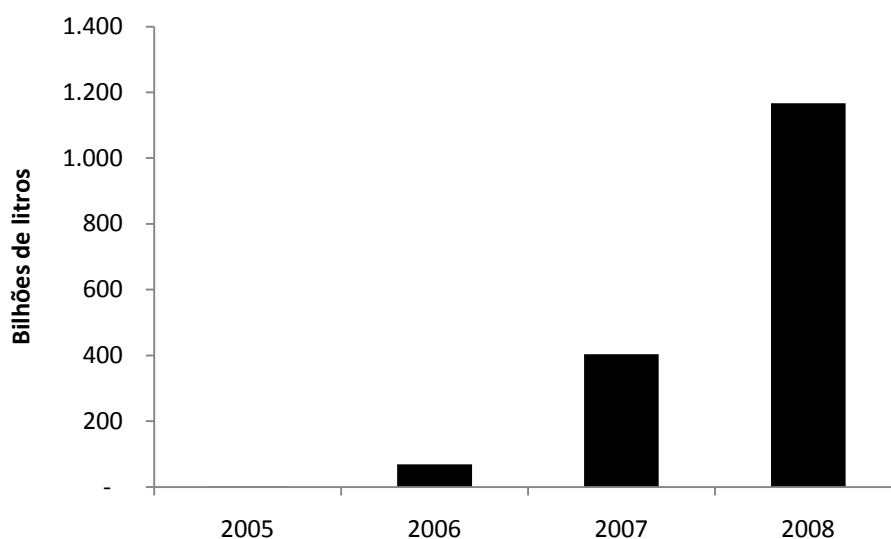


Figura 2 - Produção anual de biodiesel no Brasil (ANP)

São 64 as empresas autorizadas para produzir biodiesel no Brasil, sete delas autorizadas para utilizar apenas etanol e 19 tanto para etanol quanto metanol. As restantes produzem especificamente o biodiesel metílico. A capacidade total autorizada é de 4,8 bilhões litros/ano (13,2 milhões litros/dia; ANP, fevereiro de 2010).

Quanto ao uso de gordura animal, três empresas atuam ou atuarão apenas com biodiesel de sebo bovino, sendo que uma prevê a utilização da rota etílica.

Nos Estados Unidos há 173 indústrias atualmente no mercado de biodiesel, somando uma capacidade anual máxima de produção de 10,2 bilhões de litros/ano, sendo que a produção de 2008 alcançou 2,6 bilhões de litros (NBB). A Figura 3 apresenta a produção de biodiesel americana nos últimos anos.

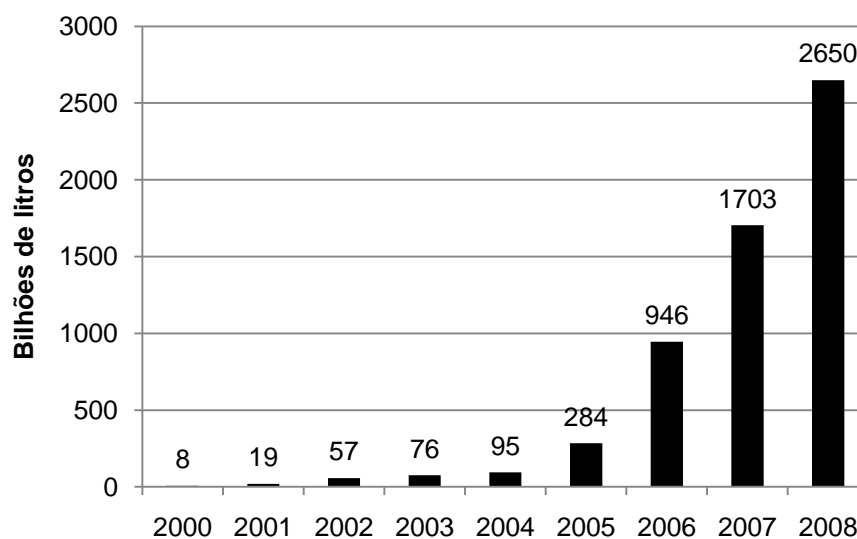


Figura 3 - Produção anual de biodiesel nos EUA. (NBB)

A União Europeia alcançou uma produção total de quase oito milhões de toneladas de biocombustível em 2008. O maior produtor é a Alemanha, com uma produção no ano de 2008 próxima a três milhões de toneladas. A Figura 4 é um gráfico da evolução da produção europeia de biodiesel.

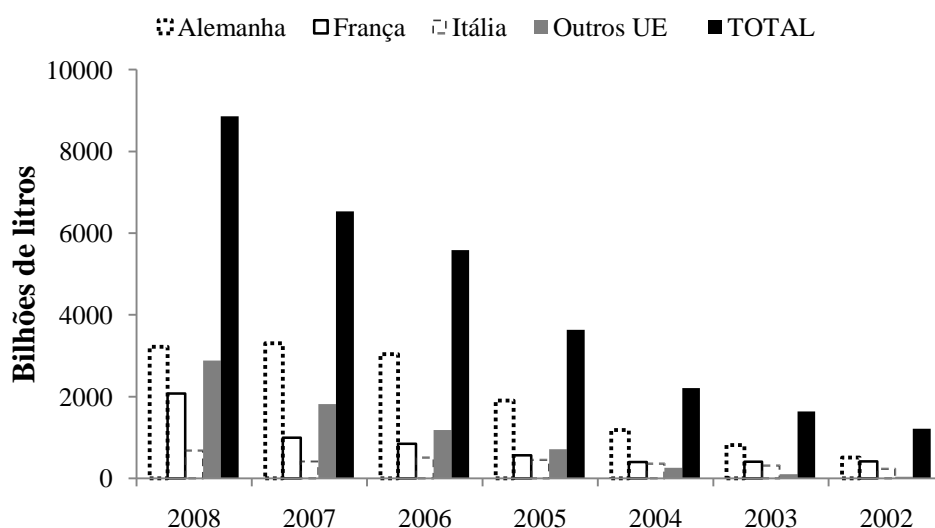


Figura 4 - Produção de biodiesel na União Europeia. (EBB)
(Volumes calculados com base em uma densidade de 875kg/m^3).

Temores sobre a alteração climática estimulam pesquisas em fontes verdes de produção de energia. O biodiesel se destaca no cenário mundial devido a ser renovável e suas emissões serem menores em relação ao diesel fóssil, sobretudo por possui menor emissão de CO, material particulado e pouca ou nenhuma emissão de enxofre. Sabe-se que um menor grau de saturação do biocombustível se refletirá em menores emissões de NOx (KNOTHE *et al.*, 2006, PINZI *et al.*, 2009). As emissões de material particulado não são influenciadas pelo comprimento da cadeia carbônica, mas maiores reduções são observadas com a utilização de palmitato e laurato de metila (PINZI *et al.*, 2009).

A Figura 5 mostra o Resumo da avaliação realizada pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos sobre os efeitos do biodiesel na mudança nas emissões com o aumento da porcentagem de biodiesel no diesel.

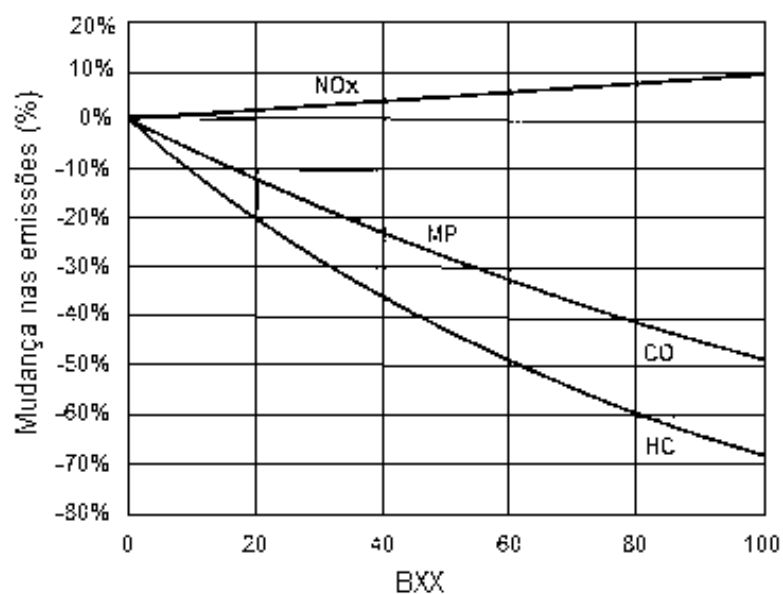


Figura 5 - Emissões de poluentes em motores de carga pesada: NOx, óxidos de nitrogênio; MP, matéria particulada; CO, monóxido de carbono; HC, hidrocarbonetos. (KNOTHE *et al.*, 2006)

2.2. PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS DO SEBO BOVINO E DO BODIESEL DE ORIGEM ANIMAL

No Brasil, 17,1% do total produzido de biodiesel provêm do sebo bovino (ANP). Um dos fatores de particular interesse para sua utilização como matéria

prima é o preço: ele é a mais barata disponível no mercado (Revista Biodiesel). Outras gorduras animais também têm estudos relacionados ao biodiesel (LEE *et al.*, 2002; DIAS *et al.*, 2009; CUNHA *et al.*, 2008; BHATTI *et al.*, 2008, CHUNG *et al.*, 2009). A Tabela 1 mostra algumas propriedades do sebo bovino.

Tabela 1 – Propriedades do sebo bovino.

Propriedade	Sebo	Ref.
Densidade (@15,5°C)	0,9198	Zheng & Hanna, 1996
Ponto de Fusão (°C)	44,0	Rodríguez <i>et al.</i> , 2001
	45	Zheng & Hanna, 1996
	48,6	Yilmaz, & Karakaya, M, 2009
Viscosidade (mP's @40°C)	51,15	Ali <i>et al.</i> , 1995
Ponto de gota (°C)	63,2	Rodríguez <i>et al.</i> , 2001
Ponto de fulgor (°C)	201	Ali <i>et al.</i> , 1995
Índice de Refração	1,4580	Rodríguez <i>et al.</i> , 2001
AGL (%18:1)	0,2	Rodríguez <i>et al.</i> , 2001
Índice de peróxido (meqO ₂ /kg _{gordura})	4,2	Rodríguez <i>et al.</i> , 2001
Índice de iodo	38,3	Rodríguez <i>et al.</i> , 2001
	34,4	Yilmaz, & Karakaya, M, 2009
Índice de saponificação	193,3	Rodríguez <i>et al.</i> , 2001
	200,6	Yilmaz, & Karakaya, M, 2009
Matéria insaponificável	0,6	Rodríguez <i>et al.</i> , 2001
Índice de cetano calculado	40	Zheng & Hanna, 1996
Calor de combustão (kJ/kg)	40.050	Zheng & Hanna, 1996
	41.198	Yilmaz, & Karakaya, M, 2009
Calor de fusão (kJ/kg)	146,5; 209,3 [†]	Markley, 1961
Conteúdo de cinzas (%p)	0,04	Ali <i>et al.</i> , 1995
Carbono residual (%p)	6,21	Ali <i>et al.</i> , 1995
Destilação (°C)		
Temp. inicial	279	Zheng & Hanna, 1996
10%	319	Zheng & Hanna, 1996
50%	329	Zheng & Hanna, 1996
90%	351	Zheng & Hanna, 1996
Temp. final	351	Zheng & Hanna, 1996

[†] Considerando triglicerídeos simples, nas formas cristalinas α e β , respectivamente.

2.3. GORDURA ANIMAL NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL

A indústria de biodiesel utiliza óleos vegetais (líquidos) como matéria prima principal, porém gorduras animais (sólidas) são também bastante empregadas (ANP). Em geral as gorduras animais são compostas por grande quantidade de ácidos graxos saturados, o que lhes confere características como alta estabilidade oxidativa, mas, por outro lado, alto ponto de fusão (Ver tabela 1).

A Tabela 2 mostra o perfil graxo de gorduras animais utilizadas para biodiesel de forma a facilitar uma comparação entre os ácidos graxos constituintes de cada uma. Como se pode observar, todas as gorduras animais são compostas de grande quantidade de ácidos graxos saturados, estando o sebo bovino entre os mais saturados. As cadeias saturadas são lineares, tornando maior superfície para contato intermolecular e, dessa forma, aumentando as forças de Van de Waals.

O sebo bovino como matéria prima para o biodiesel é produzido em grande quantidade como subproduto nos matadouros, e está disponível a baixo custo. Na produção de biodiesel, porém, existem empecilhos na sua manipulação em cada etapa de processamento em decorrência do seu alto ponto de fusão ($\geq 44^{\circ}\text{C}$), elevando custos com energia demandada para fundi-lo. Essas características dificultam diversas operações unitárias em processos batelada, principalmente porque complicam seu uso em regiões de clima frio, nas quais a gordura solidifica e adere aos equipamentos após cada suspensão do fornecimento de calor. Em processos contínuos, por outro lado, a energia é integrada ao processo como um todo, sendo reaproveitada de uma operação para outra e, assim, reduzindo os custos com aquecimento.

Atualmente, o desenvolvimento de processos contínuos envolvendo blendas com sebo bovino é uma linha de pesquisa promissora (TARAVUS *et al.*, 2009; MORAES *et al.*, 2008). Porém, o estudo de processos batelada visa a produção em pequena escala, associado à agricultura familiar e enquadrado no Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB).

A Tabela 3 apresenta várias propriedades do biodiesel oriundo de diferentes gorduras animais com metanol ou etanol.

Tabela 2 – Perfil graxo de gorduras animais.

Origem/AG	14:0	16:0	16:1	18:0	18:1	18:2	18:3	20:0	Outros	Fonte
Boi	4,89	28,43	4,63	14,86	44,55	2,64	-	-	-	Ali <i>et al.</i> , 1995
	1,0	14,0	1,0	9,0	47,0	25,0	2,0	-	-	Foglia <i>et al.</i> , 1997
	2,4	23,2	3,8	13,0	44,3	7,0	0,7	0,1	5,5	Canacki; Gerpen, 2003
	2,7	26,2	1,9	33,7	31,8	0,8	-	0,3	2,7	Moraes <i>et al.</i> , 2008
	2,4	26,6	-	23,8	36,1	4,4	-	-	6,8	Jin <i>et al.</i> , 2008
	3,1	29,1	-	18,9	44	0,9	-	-	-	Cunha <i>et al.</i> , 2008
	2,7	25,3	2,0	34,7	31,7	0,8	-	0,3	2,5	Cunha <i>et al.</i> ; 2009
	2,3	19,1	2,5	13,3	40,5	4,1	1,7	0,2	16,3	Taravus <i>et al.</i> , 2009
Porco	1,0	28,0	3,0	13,0	46,0	6,0	0,7	2,0	0,2	Shreve, 1967
	1,3	23,7	2,2	12,9	41,4	15	1	0,2	2,3	Dias <i>et al.</i> , 2008
	1,1	21,6	1,5	11	40,6	21,2	1,4	-	2,3	Dias <i>et al.</i> , 2009
	1,7	23,2	2,7	10,4	42,8	19,1	-	-	-	Lee <i>et al.</i> , 2002
Frango	0,5	26,5		5,5	43,5	14,5	0,8	-	-	Cunha, 2008
	0,2	24,7	6,9	6,3	45,2	12,6	0,4	0,1	3,7	Bhatti <i>et al.</i> , 2008
Carneiro	1,0	21,0	-	30,0	43,0	5	-	-	-	Shreve, 1967
	0,8	28,1	0,4	27,2	31,3	1,6	0,9	0,6	9,1	Bhatti <i>et al.</i> , 2008
laque	3,2	-	4,6	20,0	33,3	4,9	0,4	3,2	35,3	Zhang <i>et al.</i> ; 2009 (ver referência)
Cabra	2,3	21,5	0,5	38,2	23,5	2,2	0,2	0,2	11,4	Yilmaz, M.; Karakaya, M., 2009.
Pato	-	17,0	-	4,0	59,4	19,6	-	-	-	Chung <i>et al.</i> , 2009
Baleia	8,0	12,1	15,0	2,3	33,4	17,4	9,0	-	20,2	Shreve, 1967

Tabela 3 – Propriedades do biodiesel obtido de diferentes gorduras animais e do diesel nº2.

Gordura animal	Sebo		Porco		Carneiro	Frango	Diesel nº2	Fonte
	Etanol	Metanol	Etanol	Metanol	Metanol	Metanol		
Álcool de esterificação								
Densidade ((20°C, kg/m ³)	871	876	-	-	-	-	850	Graboski & McCormick, 1998
	-	867	-	866	-	-	840	Lebedevas & Vaiceskauskas, 2006
	-	844	-	-	-	-	877	Öner & Altun, 2009
	-	872	-	-	-	-	844	Moraes <i>et al.</i> , (2008)
	-	-	-	-	856	867	-	Bhatti <i>et al.</i> , 2008
(@15,5°C)	-	877	-	-	-	-	-	Zheng & Hanna, 1996
Viscosidade dinâmica	5,93	4,80	-	-	-	-	2,6	Graboski & McCormick, 1998
(mPa·s, @40°C)	-	4,11	-	-	-	-	2,07	Ali <i>et al.</i> , 1995
	-	-	-	-	5,98	6,25	-	Bhatti <i>et al.</i> , 2008
Viscosidade cinemática	-	7,9	6,0	-	-	-	2,8	Foglia <i>et. al.</i> , 1997
(cSt, @40°C)	-	5,14	-	5,47	-	-	2,5	Lebedevas & Vaiceskauskas, 2006
	-	5,07	-	-	-	-	3,7	Öner & Altun, 2009
	-	8,0	-	-	-	-	-	Taravus <i>et al.</i> , 2009
	-	5,3	-	-	-	-	2,7	Moraes <i>et al.</i> , 2008
Ponto de fusão (°C)	-	13,5	-	-	-	-	-10	Ali <i>et al.</i> , 1995
	-	15,9	-	-	-	-	-	Zheng & Hanna, 1996

Tabela 3 – Propriedades do biodiesel obtido de diferentes gorduras animais e do diesel nº2. (*continuação*)

Gordura animal	Sebo		Porco		Carneiro	Frango	Diesel nº2	Fonte
	Etanol	Metanol	Etanol	Metanol	Metanol	Metanol		
Álcool de esterificação								
Calor de combustão (kJ/kg)	41,7	40,17	-	-	-	-	19300	Graboski & McCormick, 1998
	-	39,96	-	-	-	-	45,509	Ali <i>et al.</i> , 1995
	-	40,29	-	-	-	-	-	Zheng & Hanna, 1996
	-	42,90	-	-	-	-	-	Taravus <i>et al.</i> , 2009
	-	39,86	-	-	-	-	42700	Öner & Altun, 2009
Destilação (°C)	-	-	-	-	-	-	-	
Ponto inicial	99	209	-	-	-	-	185	Graboski & McCormick, 1998
	-	218	-	-	-	-	179	Ali <i>et al.</i> , 1995
	-	307	-	-	-	-	137,6	Moraes <i>et al.</i> , 2008
10%	-	323	-	-	-	-	212	Ali <i>et al.</i> , 1995
	-	331	-	-	-	-	267,0	Moraes <i>et al.</i> , 2008
	-	324	-	-	-	-	210	Graboski & McCormick, 1998
50%	335	328	-	-	-	-	260	Graboski & McCormick, 1998
	-	331	-	-	-	-	262	Ali <i>et al.</i> , 1995
	-	343	-	-	-	-	372,1	Moraes <i>et al.</i> , 2008
90%	349	342	-	-	-	-	315	Graboski & McCormick, 1998
	-	353	-	-	-	-	326	Ali <i>et al.</i> , 1995
	-	343	-	-	-	-	372,1	Moraes <i>et al.</i> , 2008
Ponto final	-	354	-	-	-	-	326	Ali <i>et al.</i> , 1995
	-	344	-	-	-	-	400,1	Moraes <i>et al.</i> , 2008
	-	339	-	-	-	-	345	Graboski & McCormick, 1998

Tabela 3 – Propriedades do biodiesel obtido de diferentes gorduras animais e do diesel nº2. (*continuação*)

Gordura animal	Sebo		Porco		Carneiro	Frango	Diesel nº2	Fonte
	Etanol	Metanol	Etanol	Metanol	Metanol	Metanol		
Ponto de névoa (°C)	-	12	-	-	-	-	-15	Ali <i>et al.</i> , 1995
	-	14	-	-	-	-	-	Zheng & Hanna, 1996
	-	17	-	-	9	-	-16	Foglia <i>et. al</i> , 1997
	-	13,9	-	-	-	-	-15 a 5	Graboski & McCormick, 1998
	-	20	-	-	-	-	-	Taravus <i>et al.</i> , 2009
	-	-	-	-	-5	-4	-	Bhatti <i>et al.</i> , 2008
Ponto de escoamento (°C)	6	9	-	-	-	-	-35 a -15	Graboski & McCormick, 1998
	-	9	-	-	-	-	-28	Ali <i>et al.</i> , 1995
	-	12	-	-	-	-	-	Zheng & Hanna, 1996
	-	15	-	-	-3*	-	-27	Foglia <i>et. al</i> , 1997
	-	0	-	-	-	-	-	Öner & Altun, 2009
	-	7	-	-	-	-	-	Taravus <i>et al.</i> , 2009
Ponto de fulgor (°C)	-	-	-	-	-5	-6	-	Bhatti <i>et al.</i> , 2008
	-	96	-	-	-	-	54	Ali <i>et al.</i> , 1995
	-	156,7	-	-	-	-	40,7	Moraes <i>et al.</i> , 2008
	-	30	-	-	-	-	58	Öner & Altun, 2009
	-	117	-	-	-	-	60-72	Graboski & McCormick, 1998
	Umidade (%p/p)	-	<0,05	-	-	-	-	<0,05
-		-	-	-	0,02	0,01	-	Bhatti <i>et al.</i> , 2008
(mg/kg)	-	430	-	-	450	-	-	Lebedevas & Vaiceskauskas, 2006
Cinzas (%p/p)	-	<0,01	-	-	-	-	<0,001	Ali <i>et al.</i> , 1995
	-	-	-	-	0,025	0,022	-	Bhatti <i>et al.</i> , 2008

Tabela 3 – Propriedade do biodiesel obtido de diferentes gorduras animais e do diesel nº2. (*continuação*)

Gordura animal	Sebo		Porco		Carneiro	Frango	Diesel nº2	Fonte
	Etanol	Metanol	Etanol	Metanol	Metanol	Metanol		
Enxofre (%p)	-	0,05	-	-	-	-	0,24	Ali <i>et al.</i> , 1995
	-	0,03	-	-	-	-		Taravus <i>et al.</i> , 2009
LTFT (°C)	-	20	-	-	9	-	-14	Foglia <i>et al.</i> , 1997
CFPP (°C)	-	9	-	-	0	-	-27	Foglia <i>et al.</i> , 1997
	-	10	-	-	-	-		Taravus <i>et al.</i> , 2009
	-	11	-	-	-	-		-10 a -20
Carbono residual (%p)	-	1,83	-	-	-	-	0,18	Ali <i>et al.</i> , 1995
Matéria particulada (mg/100mL)	-	5,56	-	-	-	-	0,39	Ali <i>et al.</i> , 1995
IA (mg KOH/g)	-	0,82	-	-	-	-	0,23	Ali <i>et al.</i> , 1995
	-	0,70	-	-	-	-		Moraes <i>et al.</i> , 2008
	-	0,40	-	0,45	-	-		Lebedevas & Vaiceskauskas, 2006
	-	-	-	-	0,65	0,25		Bhatti <i>et al.</i> , 2008
II (gl ₂ /100g)	-	41,52	-	-	-	-	-	Moraes <i>et al.</i> , 2008
	-	51,5	-	64,9	-	-		Lebedevas & Vaiceskauskas, 2006
	-	-	-	-	126	130		Bhatti <i>et al.</i> , 2008
IS (mg KOH/g)	-	-	-	-	244,50	251,23	-	Bhatti <i>et al.</i> , 2008
Número de Cetano	-	47	-	-	-	-	58,8	Öner & Altun, 2009
	-	-	-	-	59,0	61,0		Bhatti <i>et al.</i> , 2008
Índice de cetano	-	57,78	-	-	-	-	50,34	Ali <i>et al.</i> , 1995
	-	57,8	-	-	-	-		Zheng & Hanna, 1996
Conteúdo de ésteres (%)	-	95,0	-	-	-	-	-	Moraes <i>et al.</i> , 2008
	-	97,8	-	97,2	-	-		Lebedevas & Vaiceskauskas, 2006
Estabilidade a oxidação (110°C, h)	-	0,44	-	0,18	-	-	-	Lebedevas & Vaiceskauskas, 2006

2.4.GORDURA ANIMAL NA COMBUSTÃO INTERNA.

Em motores de ciclo diesel o biodiesel pode ser empregado puro ou misturado ao diesel mineral, sendo que em 1900 o motor foi patenteado para óleos vegetais (amendoim) sem modificação química (SUAREZ & MENEGHETTI, 2007). Nessas condições sua utilização é limitada, pois as propriedades de fluxo a baixas temperaturas são desfavoráveis (KNOTHE *et al.*, 2004). Isto ocorre por que a viscosidade dos óleos vegetais e gorduras animais são de 11 a 17 vezes superior à do diesel mineral (MEHER, SAGAR & NAIK, 2006). Assim, a transformação em éster metílico faz com que as propriedades do óleo se tornem mais próximas às do diesel. A densidade do biodiesel metílico vegetal, por exemplo, é apenas 1,45 vezes superior à do diesel. Saliente-se que o sebo possui um ponto de fusão de 45°C enquanto seu correspondente éster metílico 13,5°C (ALI *et. al.* 1995). Na combustão em motor o consumo do biodiesel metílico de sebo é 14% maior em relação ao diesel mineral (MORAES *et. al.*, 2008), devido ao menor calor de combustão do biodiesel (FREEDMAN & BAGBY, 1989). A presença de oxigênio no biodiesel (10-12%) da ligação éster é responsável pela redução energética e também pela emissão de particulados (GRABOSKI & McCORMICK, 1998). Contudo, cabe salientar que o biodiesel de sebo possui um calor de combustão maior do que o biodiesel de óleos vegetais por possuir menor quantidade de duplas ligações.

As propriedades e o desempenho combustível dos ésteres ficam mais próximos ainda se aplicados em misturas BXX com o próprio diesel (XX é o percentual volumétrico de biodiesel). Numa revisão recente sobre biodiesel veicular, Shahid & Jamal (2008) relatam que as misturas B20 (20%v de biodiesel metílico de girassol) possuem as propriedades mais próximas ao diesel mineral com desempenho adequado no motor. Morón-Villarreyes *et.al.* (2007), baseando-se em modelos matemáticos da combustão interna e na medição das propriedades físicas, concluíram que até B30 (30%v de biodiesel etílico de soja) os biocombustíveis apresentam injeção e atomização satisfatórias. O B7 é indicado como a melhor proporção de biodiesel de sebo de ovelha, levando em consideração suas propriedades de fluxo a baixa temperatura, como o Ponto de Entupimento de Filtro a Frio (*Cold flow pluggin point*, CFPP=-9°C) (JUDD, 2002).

A grande quantidade de ácidos graxos saturados é responsável pela piora das propriedades de fluxo a baixa temperatura do biodiesel oriundo de gordura animal. Tendo em mente a melhora nestas, Lee *et. al.* (2002) produziram ésteres metílicos e etílicos da gordura de porco e da gordura residual de restaurante, reduzindo a quantidade de ácidos graxos saturados através de fracionamento com solvente. Apesar das propriedades ruins em clima frio, misturas com 20% de éster etílico de sebo bovino possuem propriedades aceitáveis, estando o CFPP da mistura em -10°C. Além disso, o sebo bovino apresenta boas características combustíveis (FOGLIA *et. al.*, 1997). Segundo o *National Standard for Biodiesel do Department of Environment and Heritage* da Austrália, o número de cetano de biocombustíveis de origem animal é maior que a dos ésteres de óleos vegetais. Entretanto, testes de emissão mostram que o número de cetano acima de 55–60 tem pouco ou nenhum impacto na redução de emissões (HEYWOOD, citado por GRABOSKI & McCORMICK, 1998).

As propriedades de baixa temperatura do biodiesel são melhoradas com a utilização de aditivos, como os baseados em Magnésio e Níquel. O uso de 12µmol/L de aditivos baseados em Magnésio reduz o ponto de escoamento do B20 de gordura animal em 5°C, 6°C em seu ponto de fulgor, 0,45cSt na viscosidade a 40°C, sem alterar a performance do motor (GÜRÜ *et al.*; 2009). Como relatado por Knothe (2009), alguns aditivos podem ter efeitos indesejados sobre outras propriedades do biodiesel, como a estabilidade à oxidação. Estes efeitos devem ser considerados quando se emprega um aditivo visando uma propriedade específica.

No caso de biodiesel vegetal, outra alternativa possível para a melhora nas propriedades de fluxo a baixa temperatura é a modificação genética, que altera o perfil graxo da oleaginosa, aumentando ou reduzindo a produção de algum de seus constituintes.

Ramificações na cadeia melhoram as propriedades de baixa temperatura do biodiesel. Entretanto, triglicerídeos de cadeias graxas ramificadas estão presentes apenas em bactérias e não são fontes viáveis para o biodiesel (VISO & MARTY, 1993). A utilização de álcoois de cadeia ramificada, por exemplo, gera produtos cujas propriedades de baixa temperatura são bem melhores que as do biodiesel etílico (LEE *et. al.*, 1995). O biodiesel etílico de sebo possui um ponto de névoa de 15°C enquanto do isopropílico 8°C (FOGLIA *et al.*, 1997). O éster isopropílico de gordura

suína e bovina apresenta temperatura de cristalização similar ao éster metílico de soja (KNOTHE; 2009). Além disso, evitar o estado sólido durante o processamento do óleo reduz o consumo de energia em diversos estágios, tais como a filtração e a limpeza dos equipamentos, especialmente nos processos em batelada. O ponto de fusão de misturas Diesel:Biodiesel metílico de soja e sebo bovino em proporções de até 60:40 é de $-0,25^{\circ}\text{C}$ (ALI *et. al.*, 1995). A quantidade residual de mono e diglicerídeos também elevam as propriedades de fluxo. Yu *et al.* (1998) observaram que a presença de apenas 0,1% de mono e diglicerídeos saturados eleva significativamente o ponto de névoa do éster metílico de soja e que um teor de 1% de monoglicerídeos eleva até 28°C esta propriedade.

Cunha *et. al.*(2009) produziram o éster metílico de sebo bovino em escala piloto, e observaram boa qualidade e alta taxa de conversão, concluindo que em misturas com o diesel apresentam ponto de fulgor de $156,7^{\circ}\text{C}$ e índice de cetano de 60,35.

Lebedevas *et al.* (2006) produziram separadamente quatro tipos de biodiesel metílico de matérias primas residuais: linhaça (LME), colza (RME), sebo bovino (TME) e banha suína (PME) visando avaliar o desempenho do B100 em motores diesel. Eles estudaram a combustão de blendas de RME/PME/LME (80:16:4, 60:32:8 e 40:48:12) e RME/TME/LME (80:16:4, 60:32:8 e 40:48:12) observando que as misturas RME/PME/LME=40:48:12 e RME/TME/LME=60:32:8 satisfazem a legislação da Lituânia quanto a estabilidade oxidativa ($I\!l < 120$). O baixo índice de iodo prejudica o ponto de entupimento de filtro a frio e altos valores podem indicar grandes teores de ácido linolênico, que também influencia a estabilidade do biodiesel e tem seu teor limitado pela legislação europeia (vide Tabela 4).

A blenda de sebo/girassol apresenta as melhores propriedades de fluxo quando 40% de gordura animal é empregada (TARAVUS *et al.*, 2009). Foi observado que nesta composição as exigências ASTM e EN foram satisfeitas, sendo o ponto de escoamento de $-2,2^{\circ}\text{C}$, ponto de névoa de 12°C , Viscosidade (@ 40°C) de 4,5cSt, CFPP de -2°C , teor de enxofre de 0,015%p, calor de combustão de 41,32kJ/kg, ponto de fulgor de 150°C , umidade de 110mg/kg e densidade a 15°C de 883kg/m^3 .

Bhatti *et al.* (2008) determinaram as propriedades combustíveis do biodiesel metílico das gorduras de frango e carneiro, obtidos por rota ácida e alcalina. Porém,

os parâmetros viscosidade, umidade, conteúdo de cinzas e índice de iodo não se enquadraram no padrão europeu.

Uma vantagem dos ésteres produzidos a partir de gorduras animais é sua elevada estabilidade à oxidação. Esta característica é fortemente influenciada pelo baixo número de duplas ligações presentes na cadeia carbônica, ponto em que ocorrem os efeitos de auto-oxidação do biodiesel (KNOTHE *et. al.*, 2006).

O biodiesel de sebo possui reduzidas emissões de CO e SO₂ em comparação com o diesel mineral. Comparando B5, B10, B20, B50 e B100, O B20 é o que apresenta a menor emissão destes poluentes e de NO_x, sendo o decréscimo de forma não linear (ALTUN & ÖNER, 2009). A figura 5 ilustra graficamente estas alterações.

No Brasil, o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB) regula que o biocombustível deve ser produzido a partir de reações de esterificação ou transesterificação e utilizando etanol como álcool reagente. O processo envolvendo a produção com etanol é mais complicado. A reatividade do álcool de cadeia mais longa é menor, e o processo de separação da glicerina também é mais difícil, exigindo condições mais rigorosas de reação em relação à álcoois menores (FREEDMAN *et. al.*, 1984).

2.5.ESPECIFICAÇÕES DO BODIESEL

A Tabela 4 apresenta as especificações para o biodiesel na Europa, Estados Unidos e Brasil.

Tabela 4 – Especificações e normas para o diesel e biodiesel.

Propriedade	Unidade	B100 Biodiesel			
		B0 Diesel	EN	ASTM	ABNT NBR
Padrão		EC 649227002	EN 14214:03	ASTM D6751-09	ABNT NBR (ANP)
Massa Específica (@15°C)	kg/m ³		875-900		850-900 [†]
Viscosidade (@40°C)	mm ² /s		3,5-5,0	1,9-6,0	3,0-6,0
Ácido linolênico	%p		12		
Umidade	mg/kg	200	500	500	500
Carbono residual (10% destilado)	%p	0,3		0,3	
Carbono residual (100%)	%p			0,05	0,050
CFPP	°C	*regional	*regional		19
Cinzas oxidadas	%p	0,1			
Cinzas sulfatadas	%p		0,02	0,02	0,020
Enxofre máximo	mg/kg	350	10	15	50
Fósforo	mg/kg		10	10	10
Contaminantes totais	mg/kg	24	24		24
Corrosão ao cobre	3h/50°C	1	1	3	1
Metais Grupo I (Na, K)	mg/kg		5	5	5
Metais Grupo II (Ca, Mg)	mg/kg		5	5	
HPAs	%p	11			
Destilação	°C	85%, 350°C		90%, 360°C	
Estabilidade oxidativa (110°C)	h	N/A (25g/m ³)	6h (mín)	3h (mín)	6
Ésteres	%p		96,5		96,5
Monoglicerídeos	%p		0,8		Anotar
Diglicerídeos	%p		0,2		Anotar
Triglicerídeos	%p		0,2		Anotar
Glicerol livre	%p		0,02	0,02	0,02
Glicerol total	%p		0,25	0,25	0,25

Tabela 4 – Especificações e normas para o diesel e o biodiesel.(*continuação*)

Propriedade	Unidade	B0		B100	
		Diesel	EN	Biodiesel	ASTM
Padrão		(Diesel nº2)	EN	ASTM	ABNT NBR
			14214:03	D6751-09	(ANP)
Ésteres com 4 ou mais insaturações	%p		1 (máx)		
Índice de acidez	mgKOH/g		0,5	0,5	Anotar
Índice de iodo	mgI ₂ /g		120 máx.		Anotar
Metanol ou etanol			0,2%p	0,2%v	0,2%vol.
Lubricidade @60°C	µm			460 (máx)	
Número de cetano	-	51	51	47	Anotar
Ponto de fulgor (mínimo)	°C	55	120	93	100
Ponto de névoa	°C			anotar	

[†]20°C

A oxidação do combustível leva a formação de hidroperóxidos que podem polimerizar e formar gomas insolúveis. Quando depositados nos motores dos veículos, estas gomas podem danificar a máquina ao causar seu entupimento.

Os óleos e gorduras vegetais possuem componentes menores como o tocoferol que agem como antioxidantes naturais (VAN GERPEN, citado por GRABOSKI & McCORMICK, 1998). Os antioxidantes agem retardando a oxidação, que é promovida por temperatura elevada, exposição ao ar, presença de luz ou substâncias como metais ou outros iniciadores (KNOTHE, 2007). Vários tipos de reações podem ocorrer durante a oxidação de lipídios, incluindo desidratação, ciclização, rearranjo, substituição radicalar, clivagem de cadeia, dimerização, etc. (KNOTHE, 2007).

Ao estudar a oxidação dos ésteres metílicos de colza de alto e baixo teor de ácido oléico, de girassol de alto teor de oléico e de fritura, por 30 meses, Bouaid *et al.*(2007) verificaram que não há um aumento dos índices de peróxido e acidez, da viscosidade, de impurezas insolúveis e nem redução do índice de iodo. Entretanto, ficou evidente a degradação do combustível quando armazenado tanto exposto a luz como não exposto, especialmente quanto ao índice de acidez e de peróxidos. Além disso, as amostras úmidas apresentaram resultados piores do que aquelas desidratadas.

A oxidação de amostras de ésteres metílicos e etílicos de óleo de girassol por 90 dias foi atenuada com a adição de TBHQ (butil hidroquinona terciária), quando armazenados a temperaturas de até 30°C (PLESSIS *et al.*, 1985). Neste caso a exposição ao ar foi um parâmetro avaliado e teve a maior influência no tempo de indução dos ésteres do que o contato com aço ou exposição à luz. Os ésteres metílicos possuem uma tendência ligeiramente menor à oxidação do que os ésteres etílicos (PLESSIS *et al.*, 1985).

As altas temperaturas podem degradar as cadeias graxas por promoverem pirólise ou reações de polimerização. O biodiesel metílico de mamona apresenta estabilidade a 150°C em até 48h (CONCEIÇÃO *et al.*, 2007). Seu mecanismo de degradação gera intermediários de peso molecular elevado, indicando polimerização oxidativa. No biodiesel, degradado a 210°C por 48h, observou-se a formação de gomas, sugerindo polimerização oxidativa completa (CONCEIÇÃO *et al.*, 2007).

A gordura de iaque, armazenada durante 70 dias, apresentou maior auto oxidação nos primeiros 25 dias de armazenagem a 15°C (ZHANG *et al.*, 2009). Ao avaliarem o perfil graxo neste período observaram a concentração de ácidos graxos saturados aumentar de 49,68% para 55,96%, o de poliinsaturados diminuir de 10,73% para 6,95% e a de monoinsaturados diminuíram de 37,85% para 28,22%.

É importante ressaltar que a composição graxa dos ésteres, especialmente quanto a suas insaturações, afeta a estabilidade oxidativa (KNOTHE, 2007). Apesar de fatores como exposição à luz e ao ar durante a armazenagem ser determinante, a primeira característica a ser observada deve ser o número médio de insaturações na cadeia carbônica, pois é na ligação dupla o principal sítio onde ocorre a auto oxidação. Assim, por ser constituído principalmente por triglicérides de ácidos graxos saturados, o sebo é menos suscetível a estes efeitos. Portanto, uma melhora nas qualidades oxidativas do biocombustível pode ser alcançada com a modificação do perfil graxo ao se misturar ácidos graxos saturados, como os presentes no sebo bovino, a ácidos insaturados de fontes vegetais, gerando blendas, objeto de estudo deste trabalho.

2.6.TECNOLOGIA QUÍMICA PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Os estudos sobre blends de gordura animal, que é sólida a temperatura ambiente e detém um baixo índice de iodo, com óleos vegetais insaturados na produção de biodiesel são limitados. Na síntese de biodiesel com sebo bovino, a proporção sólido:líquido é um dos fatores mais importantes no desenvolvimento de um processo em batelada. Lidar com gorduras sólidas implica dispêndio de energia em diversos estágios da produção, como a necessária para fundir a gordura (tabela 4) e para mantê-la aquecida acima de sua temperatura de fusão.

O biodiesel é uma mistura de ésteres alquílicos, obtidos por esterificação ou transesterificação de óleos ou gorduras, segundo as reações da Figura 6.

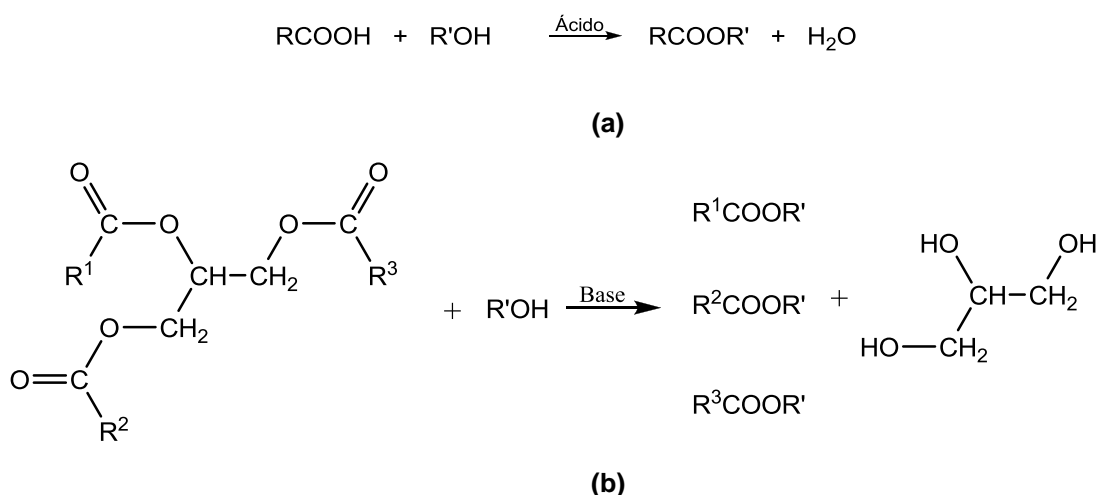


Figura 6 - Reações de (a) esterificação e (b) transesterificação.

O KOH e o NaOH são os catalisadores mais utilizados industrialmente na produção de biodiesel. A etapa determinante desta reação de primeira ordem é a formação do íon alcóxido (nucleófilo forte), que agirá diretamente na formação do intermediário (LOTERO *et al.*, 2005). A reação de transesterificação também ocorre na presença de catalisador ácido. Neste caso, a protonação do oxigênio carbonílico forma um intermediário mais eletrofílico, facilitando o ataque do nucleófilo (álcool). Destas duas possíveis rotas, a primeira é a mais eficiente devido a formação e ação direta do nucleófilo forte (LOTERO *et al.*, 2005).

A reação de esterificação apresentada na figura 6(a) também produz o éster alquílico. Em óleos de baixa qualidade esta reação é uma alternativa para a redução da acidez, ao mesmo tempo em que produz o biodiesel. Na esterificação, a presença do ácido não apenas catalisa como também mantém o ácido carboxílico em sua forma mais reativa perante o nucleófilo (BRUICE, 2003), semelhante ao que ocorre na transesterificação. Como ambas, esterificação e transesterificação, podem ocorrer sob as mesmas condições quando se utiliza um óleo de alta acidez, a quantidade exata de biodiesel produzida com um catalisador ácido necessita do conhecimento da seletividade das reações.

Em empreendimentos para a produção de biodiesel é necessária a utilização de matérias-primas que satisfaçam necessidades básicas como viabilidade, bom desempenho combustível e estabilidade do produto final. Neste sentido dois parâmetros oleoquímicos merecem destaque especial: o índice de iodo (***II***) e o índice de acidez (***IA***).

O índice de Iodo é uma medida das insaturações nos óleos e gorduras e dá uma idéia do estado físico da substância graxa. Já no biodiesel é um indicativo da sua estabilidade oxidativa, critério importante para prever a validade do combustível (KNOTHE, 2007). Define-se como as centigramas de I_2 necessárias para saturar as ligações duplas de 1 grama de óleo. Assim, este é um parâmetro oleoquímico de qualidade tanto da matéria prima como do biodiesel. A tabela 5 apresenta alguns índices de iodo típicos de óleos e gorduras comerciais.

Tabela 5 – Faixa de Índice de Iodo para diferentes óleos e gorduras.

Fonte de óleo ou Gordura	Índice de Iodo	Estado físico (@ 20C)	Ref
Sebo bovino	35 - 48	Sólido	Gunstone & Hamilton, 2001
Palma	35 – 61	Sólido	Gunstone & Hamilton, 2001
Ovelha	45,7	Sólido*	Shreve & Brink Jr., 1977
Porco	60	Sólido	Gunstone & Hamilton, 2001
Frango	68	Sólido	Gunstone & Hamilton, 2001
Oliva	75 – 94	Líquido	Gunstone & Hamilton, 2001
Mamona	82 – 88	Líquido	Gunstone & Hamilton, 2001
Algodão	90 – 119	Líquido	Gunstone & Hamilton, 2001
<i>Spirulina platensis</i> [†]	98,1	Líquido	Tokusoglu & Unal, 2003
Milho	103 – 140	Líquido	Gunstone & Hamilton, 2001
Girassol	110 - 143	Líquido	Gunstone & Hamilton, 2001
Soja	117 – 143	Líquido	Gunstone & Hamilton, 2001
<i>Porphyridium cruentum</i> [†]	209,2	Líquido	Zhukova & Aizdaicher, 1995
<i>Chroomonas salina</i> [†]	244,8	Líquido	Zhukova & Aizdaicher, 1995

* Calculado com base no perfil graxo apresentado.

[†] Microalgas

A Resolução nº7 da Agência Nacional do Petróleo (ANP) de 19/03/2008 não faz referência ao ponto de fusão do biodiesel e estabelece que o índice de iodo deva ter seu valor anotado. Porém, algumas resoluções europeias limitam valores para o este índice por relacioná-lo a excessivos teores de ácidos graxos insaturados com baixa estabilidade oxidativa (GUNSTONE & HAMILTON, 2001). A norma europeia EN 14214:2003 estabelece um // máximo de 120, enquanto a alemã, DIN V51606, um índice de 115 (BIOFUELS SYSTEMS GROUP Ltd.).

O índice de acidez indica a qualidade de uma substância graxa quanto a quantidade de ácidos graxos livres presentes na gordura, expressos comumente como um percentual de ácido oléico. É definido como as miligramas de KOH necessárias para neutralizar os ácidos graxos de 1 grama de óleo. É um valor decisivo para o processamento do óleo, indicando a rota catalítica para a aplicação de esterificação ou transesterificação. Grandes quantidades de ácido graxo no meio consomem o catalisador alcalino (Figura 7) limitando a reação de transesterificação ao formarem sabões, decorrendo em emulsões que impedem a separação eficiente do biodiesel da glicerina. No caso da etanolise as emulsões são mais estáveis, dificultando mais o processo de separação. (MEHER *et al.*, 2006). Estas emulsões

são agravadas ainda quando a transesterificação é incompleta, por mono e diglicerídeos estarem em alta concentração. Eles possuem forte natureza tanto polar como apolar e uma capacidade de emulsificar muito forte. (MEHER *et al.*, 2006)

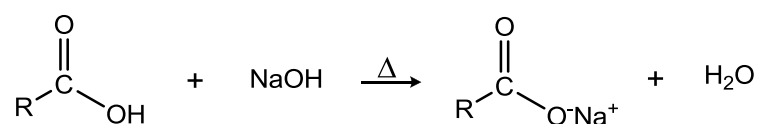


Figura 7 - Reação de formação do sabão.

A Tabela 6 apresenta o grau de acidez de alguns óleos e gorduras comumente usadas na produção do biodiesel.

Tabela 6 – Acidez típica para diferentes óleos e gorduras. (VAN GERPEN, *et al.*, 2004)

Tipo de Óleo ou Gordura	Ácido Graxo Livre (%)
Óleos vegetais refinados	< 0,05
Óleos vegetais brutos	0,3 – 0,7
Óleo residual de restaurante	2 – 7
Gordura Animal	5 – 30
Gordura recuperada “trap grease”	40 – 100

Evidentemente as gorduras com baixa acidez (<3%) devem ser processadas por catálise alcalina e as demais catalisadas com ácidos minerais. (VAN GERPEN *et al.*, 2004)

Os processamentos de blendas de gordura de porco com óleo de fritura residual ou soja tiveram rendimentos variáveis. Melhores resultados foram obtidos com 80% da gordura sólida no óleo residual (88% de rendimento) ou 20% no óleo de soja (88,8% de rendimento) do que na produção com gordura de porco pura (81,7% de rendimento) (DIAS, *et al.*, 2008).

Bhatti *et al.* (2008) processaram gordura de frango e carneiro através de rota ácida e alcalina. Eles verificaram em ambas altas conversões, sendo que na rota ácida obteve 99% de rendimento para o frango (50°C) e 93% de rendimento para o carneiro (60°C) em 24 horas de reação; na rota alcalina observaram 88,14% de rendimento para o frango e 78,33% para o carneiro, ambos a 30°C. No processo de

rota ácida, ambas as gorduras foram previamente liquefeitas a 60°C para a retirada de materiais suspensos e outros resíduos. O esquema desenvolvido por eles está ilustrado na Figura 8 (rota ácida). O rendimento de biodiesel produzido a partir de gordura de frango foi maior.

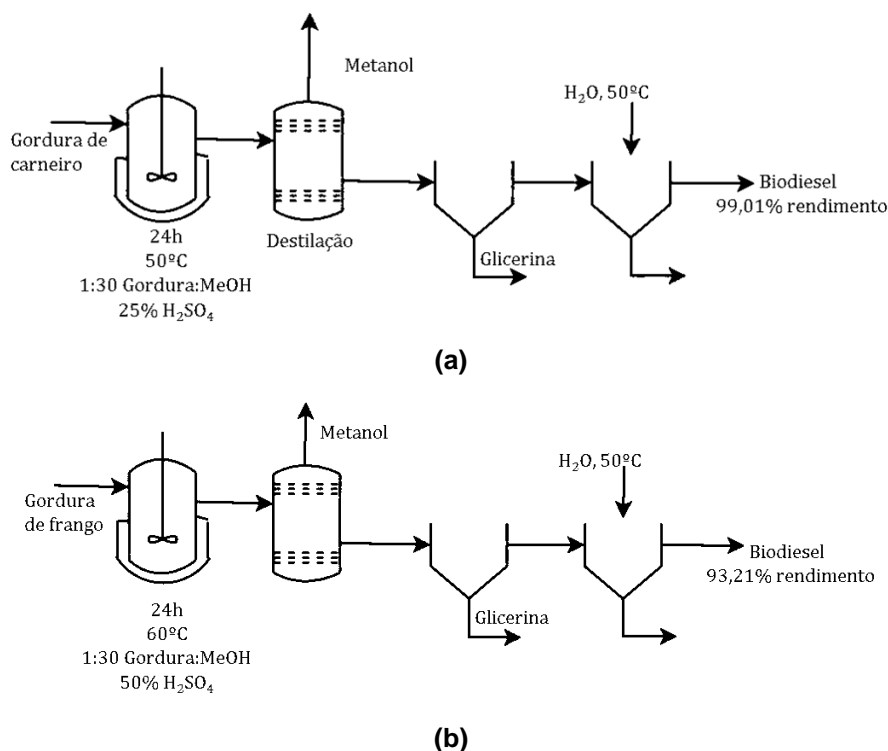


Figura 8 - Processos de produção de biodiesel a partir de gorduras animais
(a) Gordura de carneiro e (b) Gordura de frango. (BHATTI *et al.*, 2008)

Ma *et al.* (1998) desenvolveram um processo para a produção de biodiesel de sebo bovino com metanol. Ácido acético foi utilizado por eles para neutralizar o catalisador alcalino após a reação. O rendimento alcançou 99%. O processo ainda incluía lavagens com água morna em volume equivalente ao peso de biodiesel para a retirada de impurezas e destilação a vácuo para eliminar traços de umidade. A Figura 9 ilustra o procedimento.

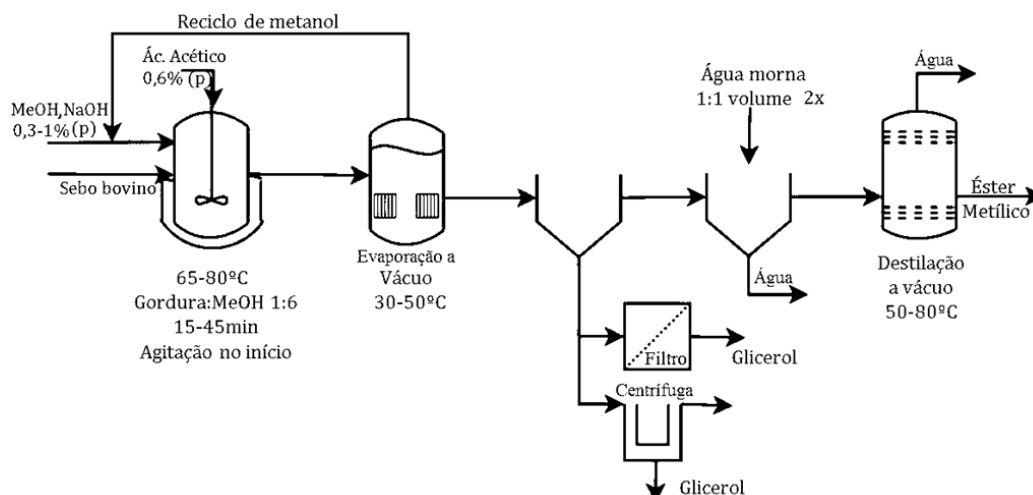


Figura 9 - Processo de produção de biodiesel a partir de sebo bovino (MA *et al.*, 1998).

Zheng & Hanna (1996) processaram sebo bovino em catálise alcalina, porém em duas reações. Na primeira etapa foi empregado 1%p de NaOH como catalisador e a reação foi mantida por meia hora. Após o término houve a separação das fases e a recuperação do subproduto. A fase de biodiesel foi conduzida novamente à reação, com 0,2%p de NaOH e 20%v de metanol em relação à massa de ésteres; a transesterificação nesta etapa foi mantida por uma hora. O processo está ilustrado na figura 10.

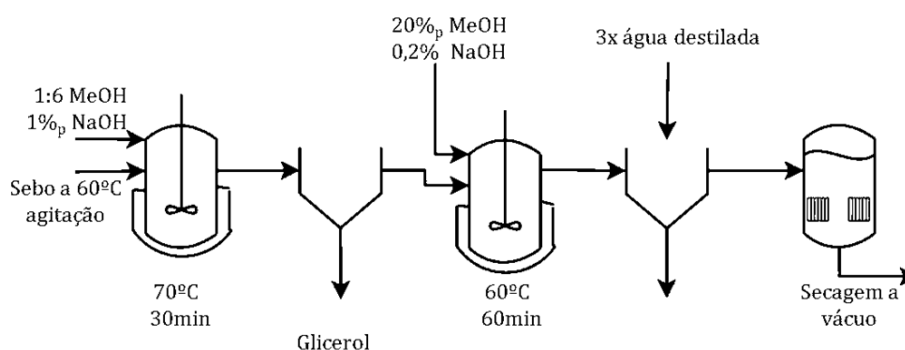


Figura 10 - Processo de produção de biodiesel a partir de sebo bovino com duas reações alcalinas (ZHENG & HANNA, 1996).

Lee *et al.* (2002) aplicaram um fracionamento com solvente na matéria prima antes de realizarem a reação, desta forma reduzindo o teor de ácidos saturados na

gordura suína. Desenvolveram dois métodos para a produção do biodiesel da gordura animal. Um deles consistia na utilização de lipase seguida de filtração. Na catálise alcalina tradicional foram utilizados 2%p de NaOH baseado no peso de gordura e temperatura ambiente (24°C). A conversão encontrada foi acima de 90% ao utilizarem THF como solvente na reação. A Figura 11 ilustra o processo de ambas as rotas catalíticas.

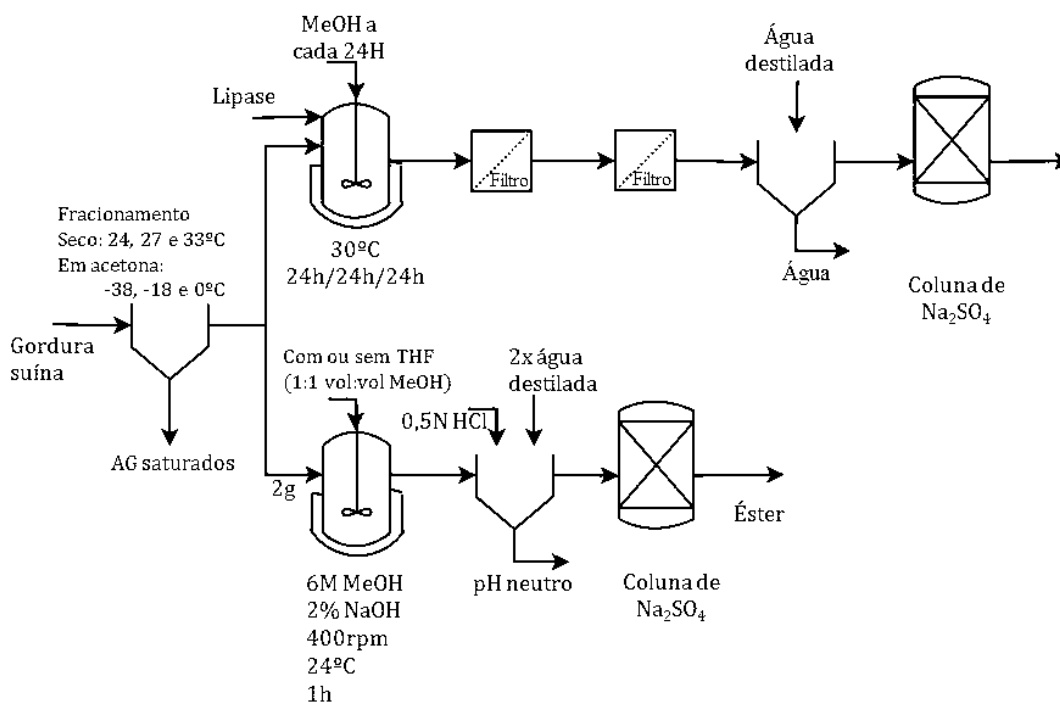


Figura 11 - Processos de produção de biodiesel a partir de gorduras suínas e através de duas rotas catalíticas distintas. (LEE *et al.*, 2002).

Taravus (2009) produziu biodiesel de blendas de sebo bovino com girassol para testar a composição ótima gordura:óleo vegetal e determinar desempenho combustível adequado. Seu procedimento experimental consistiu em uma reação de transesterificação catalisada por NaOH, uma vez que o índice de acidez utilizado era baixo ($IA=2,55\text{mgKOH/g}$ para o sebo e $IA=0,045\text{mgKOH/g}$ para o óleo de girassol) seguido de lavagens e evaporação a vácuo, como se ilustra a seguir (Figura 12).

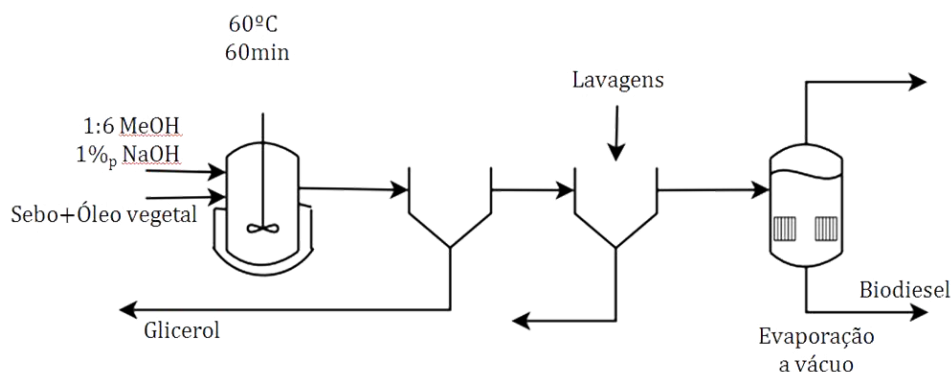


Figura 12 - Processos de produção de biodiesel a partir de blenda sebo/girassol. (TARAVUS *et al.*, 2009).

É evidente que em gorduras com alta acidez pode ser aplicada uma reação de esterificação antes da reação de transesterificação visando otimizar o rendimento do biodiesel ao converter em uma primeira etapa os ácidos graxos livres presentes no óleo/gordura (Figura 6.a).

Tecnologicamente a aplicação seqüenciada das reações de transesterificação/esterificação para produzir ésteres combustíveis é dominada, e novas variações no processo tradicional são encontradas na literatura (HAERTEL, 2009). As variáveis que influenciam a conversão, rendimento e qualidade do biodiesel são o estado inicial da gordura e do óleo, a razão molar óleo:álcool, o tipo de catalisador (ácido ou alcalino), a temperatura e a taxa de agitação (FREEDMAN *et al.*, 1984; NOUREDDINI & ZHU, 1997). Estas variáveis têm influência direta sobre o consumo energético e economia do processo. Por exemplo, na esterificação metílica dos ácidos graxos de óleo de girassol Berrios *et al.* (2007) observaram que podem ser consumidos até 3,3W por litro apenas em agitação. Haas *et al.* (2006) afirmam que o custo unitário do biodiesel está vinculado diretamente à tecnologia química aplicada. No método proposto por eles, estimaram US\$ 0,527/L para biodiesel metílico de soja degomado produzido pela rota alcalina.

O álcool, quando usado em excessos molares maiores do que 1:6, não exerce efeito significativo no avanço da reação de transesterificação devido a um efeito de diluição do catalisador e dos reagentes (RASHID, 2009). Excessos muito grandes também comprometem a separação da glicerina do biodiesel devido ao aumento da solubilidade do meio (MEHER, SAGAR & NAIK, 2006). Alguns estudos relatam o excesso de metanol em relação volumétrica. Por exemplo, a melhora do

rendimento de biodiesel de sebo usando de uma relação álcool/gordura de 0,35 v/v é muito menor (GÜRÜ *et al.*; 2009), sugerindo que o efeito da diluição prevaleça a partir daí. A 25°C, é possível se alcançar uma conversão quase completa dos triglicerídeos do girassol com metanol (relação molar de 1:6) e cossolventes como dimetil éter, dietil éter, terc-metil butil éter e tetrahidrofurano, submetidos a pressão de 500kPa (GUAN *et al.*, 2009).

A reação de transesterificação pode ocorrer sem a presença de catalisador. Para o óleo de soja, a temperatura 220-235°C foi necessária (DIASAKOU *et al.*, 1998). Quando catalisada por ácido sulfúrico, 65°C e razão molar óleo:metanol de 1:30, a transesterificação é completada em 20 horas. (MEHER *et al.*, 2006).

Para matérias primas de alta acidez vários processos em duas etapas são apresentados na literatura (WANG *et.al.*, 2007; OMAR *et al.* 2009; DIAS *et al.*, 2009). O uso de gorduras altamente ácidas em processos batelada pode limitar a extensão da reação de esterificação devido à formação de água. (VAN GERPEN *et.al.*, 2004). Isto é contornado aplicando excesso molar de metanol na faixa de no mínimo 20 vezes em relação ao conteúdo ácido. (VAN GERPEN *et.al.*, 2004)

Wang *et.al.* (2007) produziram biodiesel metílico de óleo residual de fritura com alta acidez proveniente de coleta pública ($IA=76\text{mg/g}$), catalisando com sulfato férrico na primeira etapa e hidróxido de potássio na segunda. Eles obtiveram 97% de conversão dos ácidos graxos em 4h de esterificação empregando 2%p de catalisador e razão TG:metanol 1:10, a 95°C. A Figura 13 mostra a conversão da reação catalisada por $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ no tempo.

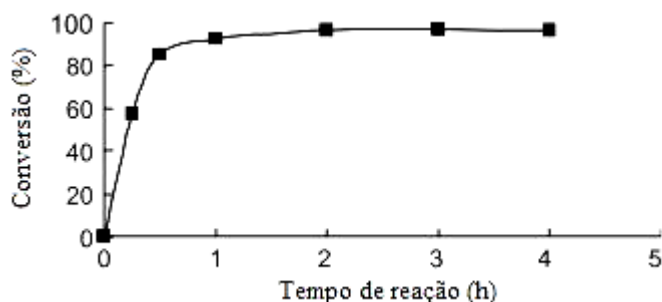


Figura 13 - Conversão dos AG vs. Tempo.
Condições: 95°C, 2,5% m sulfato férrico, razão molar TG:MeOH 1:10. (WANG *et al.*, 2007).

Para um excesso molar óleo:álcool 1:7, 60°C, 3h e 0,4% de sulfato férrico como catalisador heterogêneo, o rendimento da esterificação dos ésteres metílicos de óleo residual de fritura foi acima de 92%. Nas mesmas condições de excesso molar, temperatura e tempo, a catálise alcalina heterogênea com CaO (teor não apresentado) alcançou o rendimento de 81,3%, resultando em 75% de rendimento global. (OMAR *et al.* 2009).

Lu *et al.* (2009) desenvolveram um processo em duas etapas para a produção de biodiesel de pinhão manso (*Jatropha curcas* L.) catalisando a primeira com ácido sulfúrico e a segunda com ácido metatitânico. Conversões acima de 95% foram obtidas ao se partir de **IA** 14, utilizando 12%p metanol/óleo e 1%p de H₂SO₄, a 70°C por 2h. Utilizando 4% de catalisador sólido, razão AGL:metanol 1:20 a 90°C durante 2h, a conversão alcançada foi de 97%. Na transesterificação o rendimento foi superior a 98% em 20min, usando 1,3% de KOH e razão molar óleo:metanol de 1:6, a 64°C.

Berrios *et al.* (2007) estudaram a influência de diversas variáveis sobre a cinética da esterificação dos ácidos graxos livres em meio a óleo de girassol. Observaram os melhores resultados em 120 minutos, à 60°C e 600rpm quando catalisadas com 5%p de H₂SO₄ (em relação à massa de ácido graxo livre) e proporção molar AG:EtOH de 1:60. Esse grande excesso do álcool se justifica pela grande diluição em triglicerídeos que estão submetidos os ácidos graxos.

Na esterificação etílica dos ácidos graxos do óleo de girassol em meio a triglicerídeos tanto a conversão como a velocidade de reação foram proporcionais à quantidade inicial de ácidos graxos livres (MARCHETTI & ERRAZU,2008), ou seja, um aumento do **IA** inicial aumentou a conversão e a velocidade com que a esterificação se completou. Seus resultados provaram que um aumento da acidez desde 3,83% (1:9,5 molar ou 1:29,7 massa) para 27,22% (1:0,9 molar ou 1:2,7 massa) provocaram um aumento na conversão de 75% para 95%.

Segundo Dias *et al.* (2009), as condições de esterificação, especialmente quanto a quantidade de catalisador e temperatura, afetam significativamente a pureza do biodiesel. A pureza dos produtos após esterificação alcançou 99,6% (65°C, 2%p H₂SO₄, 5h) e após transesterificação 99,8%. O rendimento obtido foi de 77,8%.

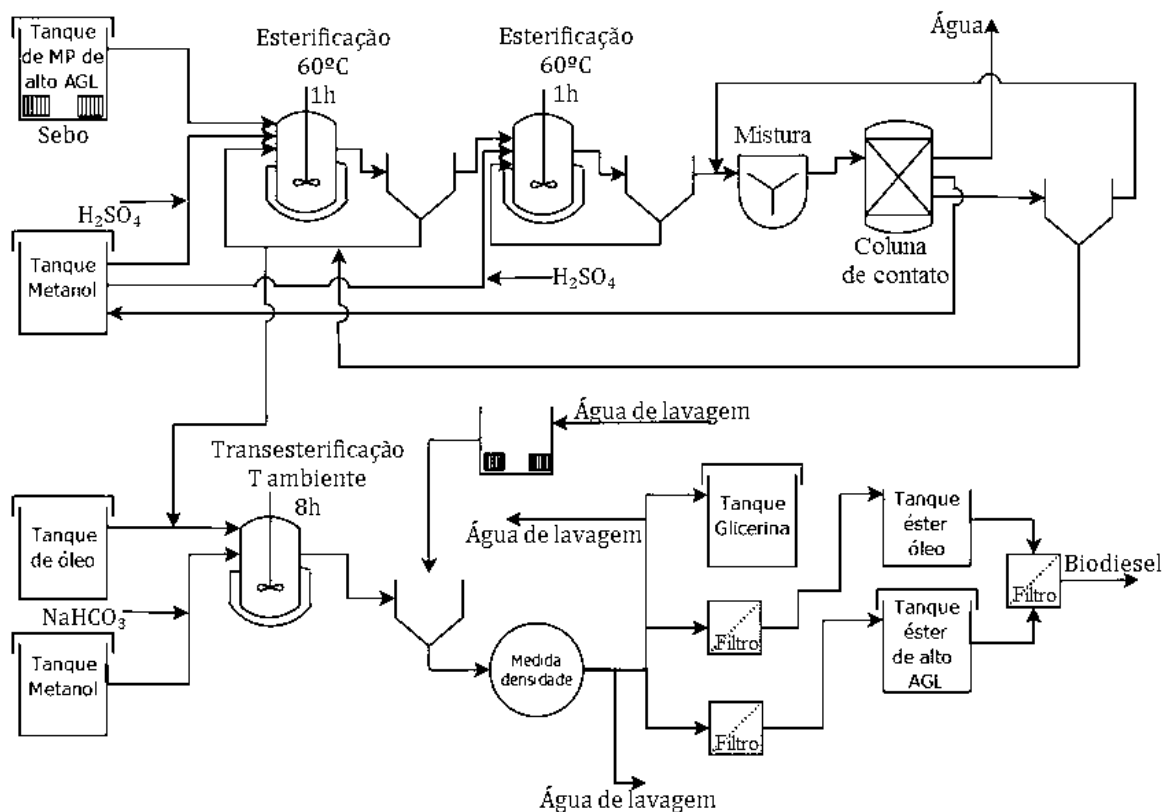


Figura 15 - Processos para a produção de biodiesel de óleo de soja ou gordura bovina usando catalise ácida e alcalina em uma planta piloto. (CANACKI e VAN GERPEN, 2003)

Van Gerpen (2004) ainda produziu biodiesel a partir de gordura suína através de um procedimento de duas etapas. Neste processo a reação de esterificação ocorre a 65°C durante 5h com 2% de ácido sulfúrico e a transesterificação sob a mesma condição de temperatura, porém com duração de 1h e usando 1% de NaOH.

Gürü *et al.* (2009) utilizaram metanol em proporção volumétrica na reação de esterificação e transesterificação de gordura bovina. O volume acrescentado foi baseado no peso inicial de gordura, sendo que para a primeira etapa, reação de esterificação catalisada com ácido sulfúrico, foi acrescentado 20% de metanol e para a segunda etapa, reação de transesterificação catalisada com hidróxido de sódio, foi acrescentado 35% de metanol. Em sua etapa de separação após a reação de esterificação empregaram uma solução de bicarbonato de sódio para ajudar na neutralização do ácido sulfúrico e ácido esteárico após a transesterificação para ajudar na neutralização do hidróxido de sódio. A figura 16 ilustra o procedimento.

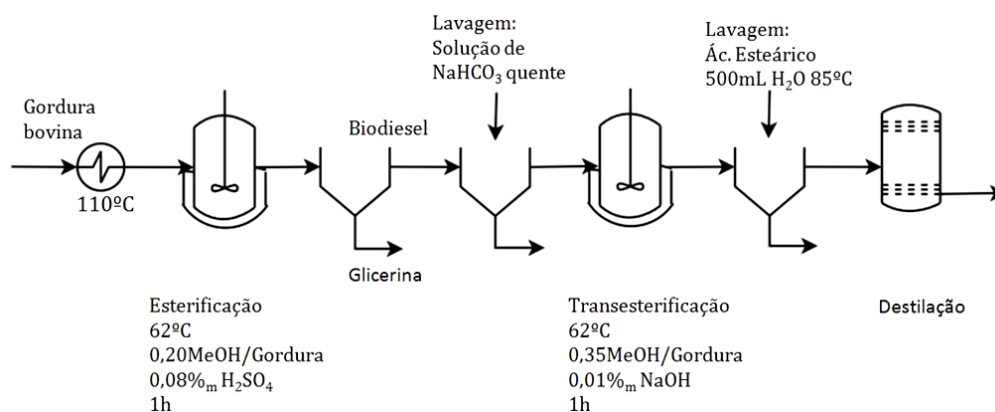


Figura 16 - Processos para a produção de biodiesel de gordura bovina por catálise ácida seguido de catálise básica. (GÜRÜ *et al.*; 2009)

A Tabela 7 resume os trabalhos de diversos autores sobre a produção de biodiesel com gorduras animais.

Tabela 7 – Resultados obtidos por diversos autores na produção de biodiesel de gorduras animais.

Referência	Matéria-prima	Rota	t (h)	T (°C)	Rend. (%)
Bhatti <i>et al.</i> , 2008	Frango	ácida	24	50	99
Bhatti <i>et al.</i> , 2008	Carneiro	ácida	24	60	93
Zheng & Hanna, 1996	Boi	alcalina	1/2 ; 1	70;60	-
Ma <i>et al.</i> , 1998	Boi	alcalina	1/3; 3/4	62;65	99
Lee <i>et al.</i> , 2002	Porco	alcalina	1	24	-
Dias, <i>et al.</i> , 2008	Blenda porco/soja	alcalina	1	60	81,7
Bhatti <i>et al.</i> , 2008	Frango	alcalina	60	30	88,1
Bhatti <i>et al.</i> , 2008	Carneiro	alcalina	60	30	78,3
Taravus, 2009	Bovino	alcalina	1	60	-
Canacki & Van Gerpen, 2003	Boi	mista	1;1;5	60	90,2
Dias, <i>et al.</i> , 2009	Porco	mista	5;1	65	77,8
Gürü <i>et al.</i> , 2009	Boi	mista	2;	62	89

3 OBJETIVOS

Desenvolver um processo batelada em duas etapas para produzir biodiesel de blendas de sebo bovino e óleo de soja, capaz de ser aplicado na usina demonstrativa BIOSUL e de ser adaptada a agricultura familiar. Este estudo engloba:

- Determinar as variáveis mais influentes durante a esterificação de blendas sebo/soja.
- Obter uma blenda no estado líquido para o desenvolvimento de um processo batelada.
- O aprimoramento do processo visando melhorar as variáveis rendimento e conversão.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. REAGENTES E MATERIAIS:

Sebo bovino (*IA*=53mg/g, *II*=29,7cg/g, *IS*=195) do frigorífico Bagé (Bagé, RS); óleo de soja degomado (*IA*=1,4mg/g, *II*=129,4cg/g, *IS*=191,5) obtido junto a empresa Giovelli Indústria de óleos (Guarani das Missões, RS); Álcool etílico Synth P.A.; Ácido sulfúrico Synth P.A.; hexano Synth P.A.; hidróxido de sódio Synth P.A.; Éter etílico P.A.; fenoftaleína; Ácido fosfórico 85%; água destilada; espátulas; placa de agitação e aquecimento; erlenmeyers de 125mL; funil de separação de 250mL; rota evaporador; balão de fundo redondo de 125mL e 250mL; pipetas graduadas de 10mL; béquer de 80mL; bomba de vácuo, centrífuga de 900rpm.

4.2. MÉTODOS

Degomagem. A blenda com 100g de sebo e óleo de soja foi colocada em balão de fundo redondo e mantida a 45-50°C sob agitação. Em seguida foi adicionado 10mL da solução de ácido fosfórico 0,34% previamente preparado através de diluição do ácido fosfórico comercial em água destilada. A mistura foi mantida aquecida e agitada durante 30 minutos e em seguida transferida para um funil de separação, onde se adicionou 10% v/p de hexano. Foi possível notar a separação da fase aquosa contida na solução de ácido. A água foi retirada pela torneira e a blenda lavada 3 vezes com 50mL de água destilada morna (proporção 0,5volume/peso) para a isenção total de ácido fosfórico. A seguir, em um balão de vidro, o solvente foi evaporado em rota evaporador para a recuperação do hexano.

1. *Preparo das blendas para verificação do estado físico (@30°C).* Foram preparadas 30g de misturas de sebo com óleo de soja degomado nas proporções sebo:óleo (%sebo): 1:9 (10%p), 1:4 (20%p), 3:7 (30%p), 2:3 (40%p), 1:1 (50%p), 3:2 (60%p), 7:3 (70%p), 4:1 (80%p) e 9:1 (90%p).

As misturas foram degomadas e, após esse procedimento, a mistura sebo:óleo foi colocado em um tubo de ensaio e mantido em repouso por 30min no congelador. Então foi retirada e mantida a temperatura ambiente por 24h.

Medições da temperatura de fusão. As amostras previamente preparadas foram colocadas em tubos capilares e anexadas a um termômetro de bulbo de álcool. O sistema foi então mergulhado em béquer com água sobre uma placa de aquecimento. A placa foi ligada e a temperatura de fusão anotada no momento em que a blenda do tubo capilar se tornasse transparente.

Preparo da blenda para o estudo da esterificação. O óleo e a gordura foram misturados segundo uma proporção que os levasse a conter a relação molar adequada AG:TG em 50g. A mistura consistia 2,5g de sebo bovino e 47,5g de óleo de soja para a blenda 1:16 molar ($IA=3,9$, 5% sebo), em um balão de fundo redondo, homogeneizado com agitador magnético; e 16,7g de sebo bovino e 33,3g de óleo de soja para a blenda de 1:3 molar ($IA=19,0$, 33% de sebo) em balão de fundo redondo, homogeneizado com agitador magnético.

Esterificação. Conhecendo-se o índice de acidez da mistura se acrescentou a reação uma quantidade de ácido sulfúrico e álcool em um excesso equivalente ao calculado pelas equações apresentadas abaixo (utilizadas para calcular as quantidades necessárias de reagente e catalisador para qualquer proporção sebo:óleo e qualquer massa inicial utilizada na operação). O excesso segue a estequiometria das reações. A massa total inicial foi de 50g durante o estudo da esterificação e de 80g para o cumprimento dos demais objetivos.

Massa de etanol:

$$m_{EtOH} = \left(\frac{z_1}{M_{AG1}} + \frac{z_2}{M_{AG2}} \right) \cdot 0,23 \cdot m_{total} \cdot IA \cdot Exc_{EtOH}$$

Massa de ácido sulfúrico:

$$m_{H_2SO_4} = m_{total} \cdot \frac{IA}{19800} \cdot C\%$$

Onde z_1 e z_2 são as frações mássicas do óleo ou gordura 1 e 2, M_{AG1} e M_{AG2} as massas molares dos respectivos ácidos graxos, m_{total} a massa total da blenda utilizada na reação, Exc_{EtOH} o excesso molar de etanol utilizado, %C a porcentagem de catalisador utilizado na reação.

O fator 0,23 é obtido através da divisão da massa molar do etanol pelo termo 198 e o termo $\frac{IA}{198}$ é decorrente de estequiometria. O denominador 198 é o índice de acidez teórico do ácido oléico, utilizado como base.

Conforme calculado pelas equações acima, para uma massa inicial de 50g, o volume de etanol corresponde as reações com AG:EtOH de 1:20 foi de 4,6mL e 22,5mL para as relações AG:TG 1:16 (5% de sebo) e 1:3 (33% de sebo), respectivamente. Para as reações com AG:EtOH de 1:80 o volume de etanol foi de 2,5mL e 90mL para relações AG:TG de 1:16 e 1:3, respectivamente. A massa de ácido sulfúrico para cada uma das blends com relação AG:TG de 1:3 foi de 0,10g e 0,19g para 5% e 10% de catalisador empregado, respectivamente; para relação AG:TG de 1:16 foi utilizado 0,02g e 0,04g de catalisador para 5% e 10% de catalisador, respectivamente.

O etanol e o ácido sulfúrico são misturados previamente e acrescentados à blenda aquecida a temperatura de 60°C sob agitação magnética. O sistema permanece acoplado com uma coluna de refluxo durante 3h. Ao fim da reação se acrescenta carbonato de sódio na proporção estequiométrica à do catalisador para neutralizá-lo ($m_{Na_2CO_3} = 1,08 \cdot m_{H_2SO_4}$). O equipamento é desligado e levado a próxima etapa, a evaporação do etanol remanescente. A evaporação persiste a pressão de 70mmHg e 60°C durante aproximadamente 40 minutos.

Planejamento para determinação das variáveis mais influentes na esterificação. Para estudar o efeito da diluição dos ácidos graxos nos triglicerídeos durante a reação de esterificação foi proposto um projeto experimental do tipo 2^k, estudando variáveis como relação molar AG:TG, AG:EtOH e o percentual de catalisador em relação ao ácido graxo livre presente no meio.

A variável AG:TG é a mistura utilizada, expressa o quanto os ácidos graxos estão diluídos em triglicerídeos, sendo proporcional ao índice de acidez. Os dois pontos escolhidos para esta variável são AG:TG=1:3 (33% de sebo, ácidos graxos menos diluídos, **IA**=19) e AG:TG=16 (5% de sebo, ácidos graxos mais diluídos,

$IA=3,9$). O primeiro ponto corresponde a uma blenda no estado líquido, enquanto a segunda corresponde a uma blenda no estado sólido. Neste planejamento, porém, o objetivo é avaliar a influência da acidez na reação de esterificação em meio aos triglicerídeos.

A Relação p:p auxilia a compreender o quanto um baixo índice de acidez dificulta o contato entre os reagentes e o catalisador na esterificação. Por exemplo, é preciso que existam choques entre componentes que estão em quantidades de 1,8%p (relação AG: TG de 1:56 em peso).

A variável AG:EtOH é um excesso molar do reagente etanol. O aumento da quantidade inicial deste tende a deslocar o equilíbrio da reação reversível na direção dos produtos. Sendo assim, foram escolhidos dois pontos para esta variável: AG:EtOH=1:20 e AG:EtOH=1:80. O primeiro ponto é sugerido por Van Gerpen (2004), que sugere que um excesso molar de 20 vezes é necessário para que ácidos graxos sejam convertidos. O segundo ponto foi testado por Marchetti e Errazu (2008) na esterificação de ácidos graxos de girassol em meio a triglicerídeos.

A relação v:v permite uma visualização macroscópica de quanto etanol é colocado em excesso em relação aos ácidos graxos, ou seja, o volume de cada reagente presente no meio. O etanol está em excesso volumétrico de 4,3 vezes quando a relação 1:20 for utilizada e está em excesso volumétrico de 17,4 vezes quando a relação 1:80 for utilizada.

O catalisador foi empregado em relação mássica com o ácido graxo presente no meio. Os dois pontos estudados são 5% e 10%. Relacionando estas porcentagens com a massa total de blenda presente, se percebe que os dois pontos escolhidos para catalisador representam uma mudança que varia de 0,08% até 0,96%.

Retirada do ácido. Após a evaporação do etanol a reação é levada a um funil de separação. Um volume de hexano de 0,5 vezes a massa da blenda é acrescentado; em seguida lava-se com água morna (50 a 60°C) até que a fase aquosa efluente resulte neutra. Em seguida a mistura é evaporada novamente em rota evaporador para extrair o hexano e, por fim, o índice de acidez é realizado para medir a conversão. O cálculo que define a conversão é:

$$\text{Convers\~{a}o} = \frac{IA_i - IA_f}{IA_i} \cdot 100\%$$

O rendimento para a esterifica\~{c}\~{a}o foi definido como massa de biodiesel final sobre massa inicial de \u00f3leo. N\u00e3o \u00e9 poss\u00edvel calcular um rendimento em termos estequiom\u00e9tricos nessa etapa devido a n\u00e3o se conhecer precisamente as seletividades da rea\~{c}\~{a}o de esterifica\~{c}\~{a}o/transesterifica\~{c}\~{a}o \u00e1cida, uma vez que em meio a triglicer\u00eddeos a cat\u00e1lise \u00e1cida ataca tanto \u00e1cidos graxos como os TGs da blenda. A composi\~{c}\~{a}o em \u00e1cidos graxos do \u00f3leo foi realizada atrav\u00e9s de cromatografia gasosa.

Transesterifica\~{c}\~{a}o. Em um bal\u00e3o de fundo redondo s\u00e3o acrescentados 70g (massa resultante da esterifica\~{c}\~{a}o) da blenda sebo:soja e o sistema \u00e9 acoplado a refluxo e aquecimento com banho de glicerina. A temperatura \u00e9 mantida a 60\u00b0C. Uma barra de agita\~{c}\~{a}o magn\u00e9tica promove agita\~{c}\~{a}o da blenda. A essa mistura aquecida \u00e9 acrescentada a solu\~{c}\~{a}o de etanol (28mL, 1:6 mol:mol TG:EtOH) e hidr\u00f3xido de s\u00f3dio (0,7g, 1% em peso da massa total da blenda). A rea\~{c}\~{a}o \u00e9 mantida at\u00e9 que a cromatografia em camada delgada (CCD) n\u00e3o indique mais a presen\u00e7a de triglicer\u00eddeos.

Os procedimentos seguintes dependem do resultado da transesterifica\~{c}\~{a}o. Ap\u00f3s observa\~{c}\~{a}o visual:

- I. *Havendo separa\~{c}\~{a}o de fases:* a mistura \u00e9 levada a um funil de separa\~{c}\~{a}o. A fase superior \u00e9 retirada, evaporada, pesada para determina\~{c}\~{a}o de rendimento e armazenada. A fase inferior \u00e9 reagida com \u00e1cido sulf\u00fabrico (0,84g, estequiometricamente com o hidr\u00f3xido de s\u00f3dio, considerando que toda a base utilizada como catalisador forma sab\u00e3o, e que todo ele est\u00e1 nesta fase) acrescentado diretamente ao vaso de rea\~{c}\~{a}o. O produto \u00e9 filtrado a v\u00e1cuo em funil de *b\u00fcchner*, evaporado e levada novamente a um funil de separa\~{c}\~{a}o de fases para separa\~{c}\~{a}o da glicerina e dos \u00e1cidos graxos resultantes da dissocia\~{c}\~{a}o dos sab\u00f5es.
- II. *N\u00e3o havendo separa\~{c}\~{a}o de fases:* a mistura \u00e9 levada ao rotaevaporador para recupera\~{c}\~{a}o do etanol. A seguir \u00e9 centrifugada a 900rpm durante 10 minutos. A fase superior se constitui de biodiesel; este \u00e9 separado e pesado para a determina\~{c}\~{a}o de rendimento ($m_{\text{pesada}}/m_{\text{inicial}}$). A fase inferior se constitui de sab\u00f5es, glicerina e biodiesel; a esta \u00e9 acrescentado etanol 1:1 em volume e \u00e1cido sulf\u00fabrico

estequiométrico em relação ao sabão (0,84g, considerando que toda a base utilizada na catálise formou sabão, e que todo está presente nesta fase inferior). Os produtos são levados a operação de evaporação a vácuo e levados ao funil de separação. A glicerina separa-se dos ácidos graxos formados, e pode ser retirada pela parte inferior do funil.

Cromatografia em camada delgada. Foram utilizadas placas de vidro e sílica gel como fase estacionária. O solvente utilizado foi hexano:éter 5:1 (v:v).

Cromatografia gasosa para determinação do perfil graxo. Os ácidos graxos presentes no óleo e no biodiesel foram determinados pela porcentagem de ácido oléico, de acordo com o método oficial AOCS Ca 5a-40.

A análise dos ácidos graxos presentes no biodiesel, no sebo e no óleo de soja foi realizada em um cromatógrafo gasoso com detector de ionização de chama (GC-FID). Coluna capilar de (polietilenoglicol) com comprimento de 30m com diâmetro interno de 0,25 mm Rtx (30 m x 0,25 mm x 0,25 μm). Hidrogênio foi utilizado como gás de arraste a uma vazão constante de $1\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$. A temperatura da coluna foi de 200°C com temperatura do injetor e do detector de 250 e 260°C , respectivamente. A amostra ($1,0\mu\text{L}$) foi diluída em hexano e injetada no modo split/splitless (1:10). A identificação foi feita através da comparação do tempo de retenção com os padrões de ésteres metílicos. Os compostos foram identificados por comparação com o tempo de retenção de padrões de ésteres metílicos e quantificados por normalização das áreas.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA PRIMA E DETERMINAÇÃO DA BLENDA NO ESTADO LÍQUIDO.

O perfil graxo do sebo bovino e do óleo de soja e a caracterização oleoquímica estão apresentados na Tabela 8. O perfil graxo foi obtido por cromatografia gasosa de uma amostra derivatizada do óleo e da gordura, enquanto os parâmetros oleoquímicos por métodos AOCS (*IA*, AOCS Method Ca 5a-40) ou calculadas teoricamente a partir da cromatografia (*IS*, *II*).

Tabela 8 – Composição (%p) em ácidos graxos dos ésteres metílicos da soja e do sebo bovino.

	14:0	16:0	18:0	18:1	18:2	M _{AG} (g/mol)	M _{TG} (g/mol)	IS (mg/g)	II (cg/g)	IA (mg/g)
Soja	-	3,5	3,1	37,1	56,3	248,3	878,5	191,5	129,4	1,4
Sebo	2,6	25,3	37,6	34,5	-	242,3	860,9	195,0	29,7	53

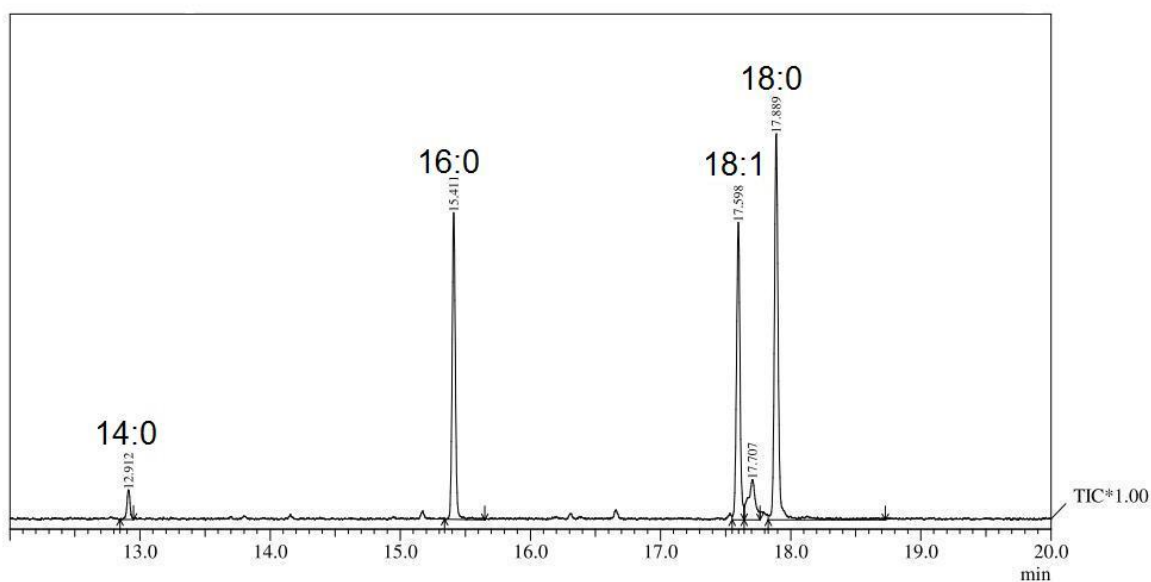


Figura 17 - Cromatograma do sebo bovino (Ácido mirístico: 12,91min; ácido palmítico: 15,4min; ácido oléico: 17,6min; ácido esteárico: 17,89min)

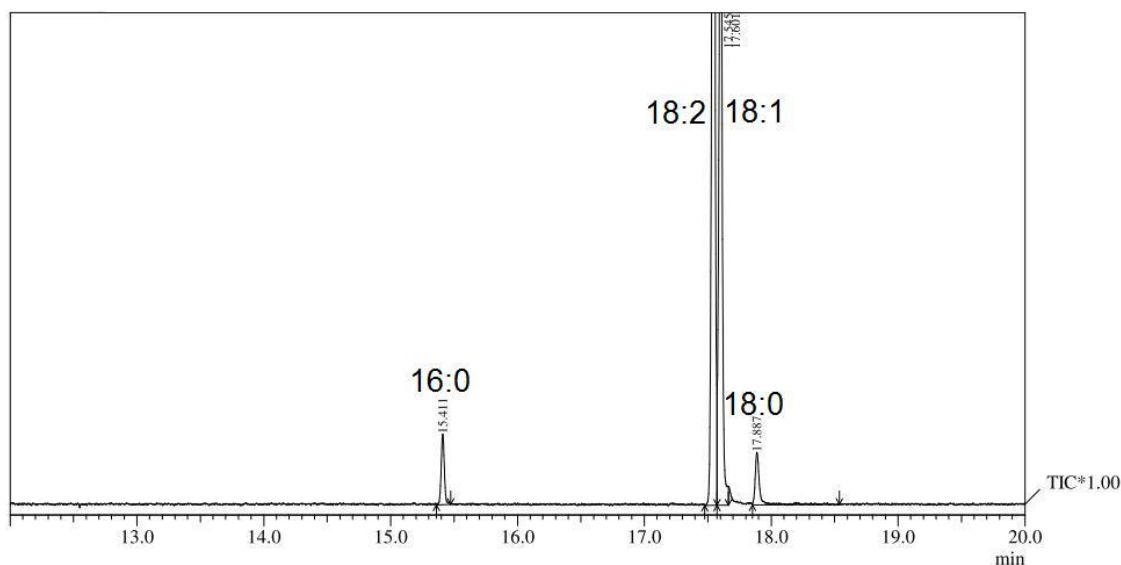


Figura 18 - Cromatograma do óleo de soja (ácido palmítico: 15,41min; ácido linoléico: 17,54min; ácido oléico: 17,6min; ácido esteárico: 17,89min).

As Figuras 17 e 18 apresentam as cromatografia obtida das amostras de sebo bovino e óleo de soja.

Como se pode observar, enquanto o óleo de soja é composto por 93,4% de triglicerídeos de ácidos graxos insaturados, o sebo bovino possui apenas 34,5% destes e 65,5% de saturados. Como esperado, várias propriedades são linearmente dependentes da proporção gordura:óleo (DIAS *et al.*, 2008; DIAS *et al.*, 2009), podendo ser prevista com grande precisão através da média ponderada:

$$P_m = P_1 \cdot x_1 + P_2 \cdot x_2 + \dots + P_n \cdot x_n$$

Onde P_m é a propriedade qualquer da mistura, P_n é a propriedade enésimo componente da mistura de composição x_n .

Os três parâmetros oleoquímicos e a massa molar dos ácidos graxos e dos triglicerídeos para diferentes proporções de sebo na blenda apresentados na Tabela 8 foram determinados através de média ponderada.

Dentre as propriedades das misturas utilizadas, neste trabalho um foco especial é dado ao estado físico à temperatura ambiente da região. A fim de determinar quais blendas sebo/soja são líquidas nesta condição, elas foram degomadas e colocadas em tubos de ensaio, conforme descrito no procedimento.

O estado físico a temperatura ambiente da blenda durante seu processamento é de grande importância tecnológica para avaliar a viabilidade do projeto, especialmente em operações batelada, onde energia será necessária em cada repetição no aquecimento e transporte da matéria prima. Para uma pequena usina operando com 200 kg de gordura sólida, por exemplo, seriam necessários aproximadamente 42MJ apenas para fundi-lo, mais a energia demandada para mantê-lo nesta temperatura durante o manuseio.

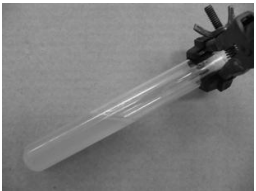
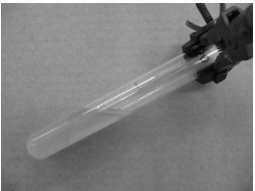
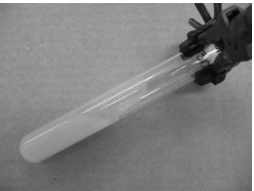
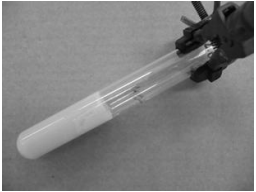
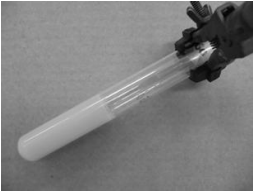
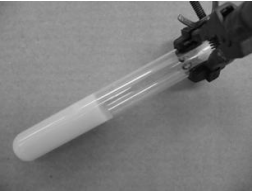
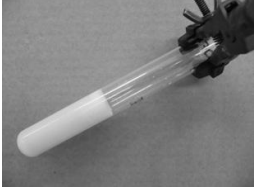
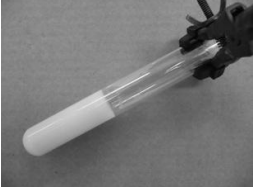
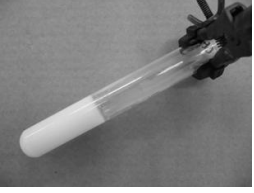
		
Sebo:Óleo= 1:9 IA = 6,6 mg/g IS = 191,9 mg/g II = 119,5 cg/g	Sebo:Óleo= 1:4 IA = 11,7 mg/g IS = 192,2 mg/g II = 109,5 cg/g	Sebo:Óleo= 3:7 IA = 16,9 mg/g IS = 192,6 mg/g II = 99,5 cg/g TF= 38°C
		
Sebo:Óleo= 2:3 IA = 22,0 mg/g IS = 192,9 mg/g II = 89,5 cg/g TF= 41°C	Sebo:Óleo= 1:1 IA = 27,2 mg/g IS = 193,3 mg/g II = 79,6 cg/g TF= 40°C	Sebo:Óleo= 3:2 IA = 32,4 mg/g IS = 193,6 mg/g II = 69,6 cg/g TF= 43 °C
		
Sebo:Óleo= 7:3 IA = 37,5 mg/g IS = 194,0 mg/g II = 59,6 cg/g TF= 42°C	Sebo:Óleo= 4:1 IA = 42,7 mg/g IS = 194,3 mg/g II = 49,6 cg/g TF= 44°C	Sebo:Óleo= 9:1 IA = 47,8 mg/g IS = 194,7 mg/g II = 39,6 cg/g TF= 46°C

Figura 19 - Caracterização oleoquímica de blends Sebo:Óleo.

A Figura 19 mostra o aspecto visual das blendas estudadas. A temperatura ambiente durante a captura das imagens era de 22°C (Rio Grande, RS). Nessa condição todas as blendas sebo:óleo a partir de 2:3 (40% de sebo) foram sólidas. Porém observou-se que em dias mais frios, com temperatura em torno de 10°C, a blenda 3:7 (30% de sebo) passou ao estado sólido.

A temperatura de fusão de cada uma das misturas foi medida e estão apresentadas na figura 19, sendo as diferenças pequenas com a variação das proporções sebo:óleo na blenda. O desvio apresentado deve-se ao método empregado. Esta temperatura significa que todos os ésteres estavam no estado líquido, pois, sendo uma ampla mistura de ésteres, o biodiesel e os óleos vegetais não possuem um ponto de fusão, mas uma faixa de fusão. Sendo assim, ponto de névoa é aquela em que o primeiro sólido surge, mas ainda há fluxo; e ponto de escoamento quando não é mais possível seu escoamento livre. A temperatura de fusão determinada aqui foi aquela em que a mistura se apresentava transparente. Os altos pontos de fusão observados mesmo com baixas quantidades de sebo bovino na blenda devem ser ressaltados. Além da elevada quantidade de ácidos graxos saturados resultantes do acréscimo de gordura animal, também existe a inserção, na blenda, de uma concentração razoável de componentes menores como insaponificáveis, presentes tanto no sebo quanto no óleo de soja degomado. Como descrito por Yu *et al.* (1998), na presença de até 3% de matéria insaponificável não se afeta significativamente a temperatura inicial de cristalização (T_{CO}), ponto de névoa e ponto de escoamento do éster metílico produzido de óleo de soja. Porém, com um valor a partir de 3% a T_{CO} dos ésteres salta de 3,8°C para 19,1°C. É razoável que uma matéria prima com poucas etapas de tratamento, como o sebo bovino bruto estudado neste trabalho, apresente alta quantidade de insaponificáveis, e que estes afetem a temperatura de fusão da blenda, elevando-a e fazendo-a alcançar valores como os observados na figura anterior.

5.2. REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO/TRANSESTERIFICAÇÃO

5.3. Esterificação

A acidez do sebo bovino utilizado é elevado ($IA=53\text{mgKOH/g}$) e o óleo de soja degomado possui um valor bem mais baixo ($IA=1,4$). Ao misturar a gordura e o óleo é possível regular o índice de acidez até a faixa desejada, manipulando assim a razão ácido graxo:triglicerídeo presente na mistura.

A Tabela 9 mostra o planejamento e a conversão em ésteres, junto as relações molares e mássicas.

Tabela 9 – Rendimentos da esterificação das blendas sebo:soja com 5% de sebo (AG:TG 1:16) e 33% de sebo (AG:TG 1:3) para 50g de amostra.

Reação	AG:TG mol:mol (p:p)	AG:EtOH mol:mol (v:v)	C % _{massa relacionada ao AG} (% _{massa total da blenda})	IA_o	IA_f^\dagger	Conversão (%) [†]
1	1:3 (1:9,5)	1:20 (1:4,3)	5,0 (0,48)	19	4,4	76,95
2	1:3 (1:9,5)	1:80 (1:17,4)	5,0 (0,48)	19	1,8	90,50
3	1:16 (1:56)	1:20 (1: 4,3)	5,0 (0,08)	3,9	2,9	24,60
4	1:16 (1:56)	1:80 (1: 17,4)	5,0 (0,08)	3,9	2,4	38,45
5	1:3 (1:9,5)	1:20 (1: 4,3)	10 (0,96)	19	2,5	87,00
6	1:3 (1:9,5)	1:80 (1: 17,4)	10 (0,96)	19	1,3	92,95
7	1:16 (1:56)	1:20 (1: 4,3)	10 (0,15)	3,9	2,8	27,45
8	1:16 (1:56)	1:80 (1: 17,4)	10 (0,15)	3,9	1,7	56,80
Ponto Central	1:9,5(1:33,7)	1:50 (1:10,9)	7,5 (0,44)	5,7	2,3	59,35

[†] Correspondente a média de experimentos em duplicata. Erro padrão de 0,023 para um limite de confiança de 95%.

As conversões foram calculadas a partir da variação no índice de acidez, medidos antes e depois da esterificação. Podemos observar que as maiores conversões foram obtidas com uma menor diluição de ácidos graxos (AG:TG=1:3), sendo a maior conversão de 92,95%, encontrada na condição de maior excesso de etanol e maior quantidade de catalisador. Dessa forma, também é possível observar que a diluição do catalisador nos triglicerídeos reduz seu efeito catalítico, conforme apresentado na coluna da conversão. As conversões encontradas foram muito

baixas nas duas reações em que a porcentagem de catalisador em relação à massa total foi de 0,08%.

Os efeitos de cada variável e suas interações, estimado com o projeto experimental, estão apresentados graficamente na figura 20.

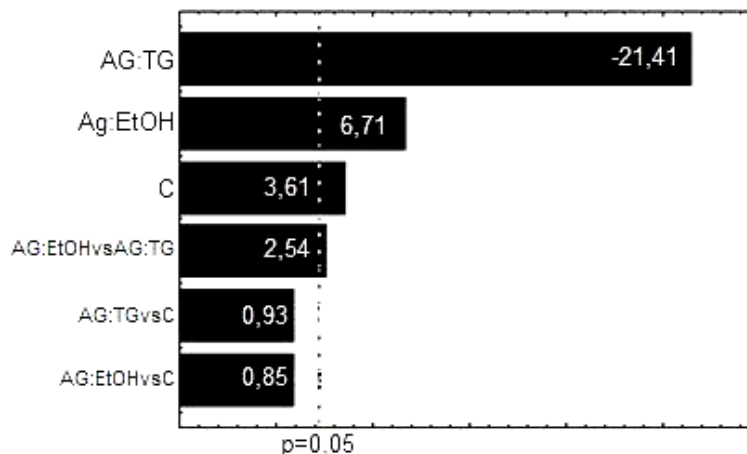


Figura 20 - Efeito da alteração das variáveis sobre a conversão da esterificação.

A partir da figura 20 pode observar que todos os efeitos principais foram significantes ao nível de 95% ($p \leq 0,05$). Assim, percebe-se que a relação AG: TG é a mais influente sobre a conversão. Ao se aumentar a proporção de AG de 1:16 para 1:3 ocorre um ganho médio na conversão de 21,4%, confirmando o fato de que a diluição dos ácidos graxos em meio aos triglicerídeos limita consideravelmente a reação. A Figura 21 mostra uma menor conversão de 80% obtida com diluição AG: TG de 1:3, enquanto a maior conversão obtida com diluição de ácido graxo de 1:16 foi inferior a 60%.

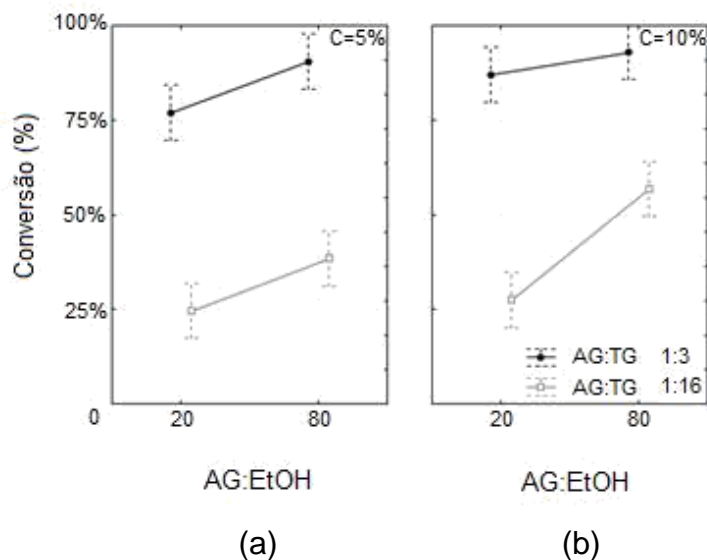


Figura 21 - Conversão dos ácidos graxos nas diferentes condições para (a) 5% de catalisador e (b) 10% de catalisador. A linha tracejada é o desvio.

Este resultado é esperado e também compatível com outros apresentados na literatura, como o aumento da conversão da esterificação do óleo de girassol ao se elevar artificialmente a quantidade de ácido graxo no meio (MARCHETTI & ERRAZU, 2008).

A segunda variável mais influente é o excesso de etanol, conforme a figura 20. Quanto maior o excesso de etanol, devido a reversibilidade da reação, maior a conversão. Em média 6,7% de conversão é ganha com o aumento do excesso de 20 para 80 vezes. A Figura 21 ilustra claramente esse resultado, uma vez que nas quatro curvas existe uma visível aclave. Este efeito também é facilmente notado na Tabela 9.

O catalisador foi o terceiro que mais exerceu efeito sobre a conversão da reação, alterando-a em 3,4%, conforme mostrado na figura 20. O aumento que o excesso de álcool (AG:EtOH) exerce na conversão é mais notável ao se empregar 10% de catalisador (vide Figura 19). Este fato pode ser justificado pelo fato de que, para uma relação AG: TG de 1:16, a quantidade de álcool utilizada que representa o excesso de 20 vezes é muito pequena, limitando a atividade do catalisador nestas condições.

A seguir em ordem de influência, ao nível de significância de 95% ($p \leq 0,05$), está o efeito combinado entre as relações AG: TG e AG: EtOH. Esse ganho de 2,5%

na conversão devido ao efeito combinado é interessante, uma vez que indica a influência do etanol agindo sobre um meio mais diluído ou menos diluído. O gráfico mostra que aumentando o excesso de etanol enquanto se reduz a relação AG: TG de 1:3 para 1:16 (conseqüentemente, diminuindo-se o índice de acidez) existe um aumento de conversão maior do que aquele existente sem a redução de AG: TG. Este efeito pode ser notado ao usar 10% de catalisador. Na Figura 21 há uma maior inclinação da reta quando o excesso de etanol varia de 20 para 80 na curva cinza, que representa a relação AG: TG de 1:16. Em outras palavras, uma blenda com um índice de acidez maior terá uma maior conversão mesmo se quantidades menores de álcool forem utilizadas. Isto é natural, uma vez que os ácidos graxos são reagentes.

5.4. Transesterificação

As condições para a transesterificação são conhecidas e padronizadas na literatura: razão molar óleo: álcool 1:6, Temperatura 60°C e 1%p de catalisador alcalino. O álcool utilizado neste trabalho é o etanol e o catalisador o hidróxido de sódio. A reação é mantida durante 1h e seu avanço medido através de cromatografia em camada delgada (CCD).

A conversão em ésteres por transesterificação durante a etapa ácida não pode ser medida por não se conhecer a seletividade das reações. Sendo assim, se considerou que não ocorreu transesterificação por catálise ácida para fins de cálculos de reagente e catalisador.

5.5. ETAPAS DE TRATAMENTO

Foi elaborada uma estratégia que resulte no melhor aproveitamento de cada etapa com o intuito de aperfeiçoar o processo de produção do biodiesel. Devido a alta acidez favorecer a conversão da reação de esterificação, é desejável uma blenda que contenha uma maior quantidade de sebo bovino, a matéria prima mais ácida. Por outro lado, um processo batelada homogêneo requer ser mantido em estado líquido para facilitar seu manuseio e o processamento a temperatura ambiente.

Com base no estado físico observado nas diferentes blendas e no projeto experimental realizado, fica claro que se deve utilizar a máxima quantidade de sebo que ainda se mantenha no estado líquido à temperatura ambiente, ou seja, 20%. Esta blenda tem a mais alta conversão (80,7%) em comparação àquelas com menor quantidade de sebo bovino por apresentar uma menor diluição dos ácidos graxos. O índice de acidez desta blenda é de 11,7. Neste sentido um excesso AG:EtOH de 1:80 deve ser empregado para favorecer a reação direta e elevar a conversão. A quantidade de catalisador aplicada deve ser de 10% em relação ao AG.

Os tratamentos testados durante o desenvolvimento do processo são descritos nos itens posteriores. Eles foram utilizados segundo a ordem apresentada no fluxograma da Figura 22. O esquema também apresenta as principais reações que ocorrem em cada etapa. Na primeira etapa ocorre em paralelo a esterificação e uma transesterificação ácida que não pode ser mensurada com os métodos empregados, o que impossibilitou a determinação da seletividade da reação. O único parâmetro conhecido nesta etapa é o índice de acidez, que nos fornece a conversão apenas da esterificação. Desta forma, os cálculos de reagentes para a reação de transesterificação posterior foram realizados considerando que os triglicerídeos estão intactos após a etapa ácida.

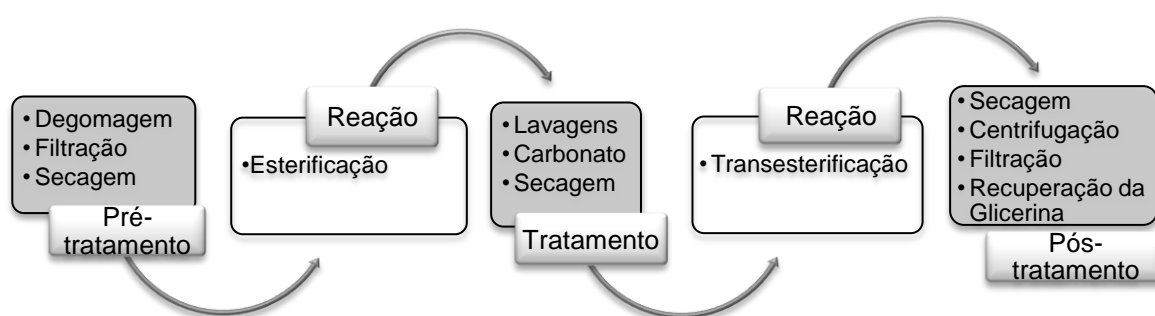


Figura 22 - Diagrama de blocos da seqüência de etapas do processo.

5.6. Pré-tratamentos

Tanto o óleo de soja quanto o sebo bovino possuem componentes menores inertes que podem complicar as etapas posteriores de separação, especialmente os fosfolipídeos devido a suas capacidades emulsificantes. Estes são removidos com a adição de ácido fosfórico. Tanto essas substâncias como outras matérias insaponificáveis não têm efeito no avanço da reação, porém podem dificultar a separação da glicerina (YU *et al.*, 1998).

Quando aplicado um pré-tratamento com o ácido fosfórico observou-se a diminuição no rendimento em biodiesel. Esta perda é atribuída em parte à retirada das gomas, que são também glicerídeos fosforados graxos, e alguns outros insaponificáveis removidos com o próprio óleo arrastado. O rendimento na degomagem é de $93,3 \pm 1,5\%$, calculada dividindo a massa final da blenda degomada sobre a sua massa inicial.

A umidade no fim do pré-tratamento é eliminada com a adição de sulfato de magnésio seguido de filtração. Porém, pequena quantidade de umidade não altera significativamente a conversão da etapa seguinte, podendo a blenda ser submetida apenas a evaporação a vácuo para a retirada do hexano usado no auxílio da decantação.

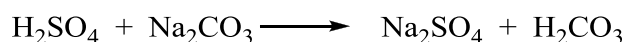
O uso de sulfato de magnésio garante a ausência de água, porém reduz o rendimento do produto e não é um processo viável em escala industrial. Desta forma, a evaporação a vácuo é mais adequada no processo nesta etapa.

Durante a decantação são utilizados 1 volume de hexano para cada 2 volumes da blenda para auxiliar a separação e reduzir a viscosidade. Esta mistura é lavada duas vezes com 1 volume de água para cada 1 volume da blenda afim de garantir que o efluente saia neutro.

5.7. Tratamentos após esterificação

A utilização de compostos para facilitar a separação ou neutralizar o ácido/base durante a lavagem após a reação de esterificação/transesterificação já foi testada por alguns autores. Gürü *et al.* (2009) empregaram bicarbonato de sódio na água de lavagem, reduzindo assim o número de lavagens. De forma semelhante,

neste processo optou-se por acrescentar carbonato de sódio sólido, e não em solução, ao fim da reação de esterificação. A técnica facilitou a separação das fases, reduziu em 14 vezes o número de lavagens e melhorou o rendimento. O carbonato é acrescentado diretamente em quantidade estequiométrica em relação ao ácido sulfúrico ao término da reação. A reação e a relação de massa segundo a estequiometria é:



$$m_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 1,08 \cdot m_{\text{H}_2\text{SO}_4}$$

O número de lavagens adequado foi definido como o número em que a água efluente saía neutra menos 1. Esta quantidade representa o necessário para retirar por completo o ácido sulfúrico ou o carbonato de sódio que possam ter restado da neutralização após a esterificação. A última lavagem, por sair neutra, não contém acidez, assim o termo “-1” é acrescentado, pois a lavagem anterior é a responsável por retirar o último resquício ácido.

$$\text{Número de lavagens adequado} = N - 1$$

Onde N é o número de lavagens realizadas até que a água efluente saísse neutra.

O uso de carbonato de sódio ainda impede o escurecimento da blenda durante a evaporação a vácuo e facilita a visualização da separação no funil, reduzindo a formação de emulsão. Este fator auxilia na melhora do rendimento de valores sempre inferiores a 54% para em média 80,9%. Esta comparação é apresentada na Tabela 10.

Também observamos na tabela a grande diferença no volume de água necessário para neutralização. Enquanto sem o uso do carbonato é necessário um volume de água 7 vezes superior ao volume da blenda, com o emprego do sal é preciso apenas metade do volume de água em relação ao volume da blenda.

Tabela 10 – Efeito do uso de Na₂CO₃ sobre os rendimentos da reação de esterificação.

	Com Na ₂ CO ₃	Sem Na ₂ CO ₃
Rendimento (%p) [†]	80,9 ± 2,7	≤ 54
Volume de água de lavagem (H ₂ O:BD; v:v)	0,5:1	7:1

[†] Média de três experimentos.

O produto formado na neutralização do ácido sulfúrico pelo carbonato de cálcio é o ácido carbônico, que por sua vez se decompõem em uma etapa seguinte, durante a evaporação a vácuo com alta temperatura, dando origem a água e dióxido de carbono, segundo a reação:



O gás carbônico gerado na neutralização do ácido sulfúrico está em pequena proporção. Para a condição estabelecida para o processo, uma quantidade de 2,66g de CO₂ é emitido para cada kg da mistura sebo:soja, o que representa 0,27% da massa de blenda que entra. Seguindo esse raciocínio, seriam emitidos 194,2kg CO₂ por ano, para um reator de 200kg realizando uma batelada/dia (84 milhões L/ano). Segundo estudos, esta quantidade é facilmente absorvida pelo ambiente, pois são necessários 11,7m² de área plantada com árvores de grande porte (CHAMBERS *et al.*, 2001).

O baixo rendimento obtido na esterificação nas condições estabelecidas (Tabela 10) não se repete quando uma quantidade menor de álcool é empregada. Neste caso, um menor volume de álcool usado como reagente facilita a separação pois não forma emulsão forte durante a lavagem.

O carbonato de sódio é solúvel em água e é retirado durante a etapa de lavagem. O pH resultante é muito próximo de 7, tornando, ainda, a utilização do carbonato uma alternativa muito menos geradora de efluentes.

O uso de carbonato de sódio após a reação torna desnecessário a degomagem no pré-tratamento. Esta auxiliaria na separação de fases durante a etapa de lavagem ao retirar as gomas, porém o emprego do carbonato de sódio reduz a formação de emulsões ao neutralizar o ácido sulfúrico, que é responsável pelo escurecimento da blenda durante a evaporação mesmo quando presente em pequenas quantidades. O material insaponificável presente não prejudica o

rendimento da reação de esterificação ou da etapa seguinte, a transesterificação, (YU *et al.*, 1998) podendo assim ser eliminada a etapa de degomagem do pré-tratamento.

A isenção de água é um ponto muito importante para a etapa seguinte. Para garantir isso um sal secante é adicionado à blenda e em seguida removido por filtração. A água retirada é oriunda principalmente das lavagens, uma vez que ela é formada em quantidade muito pequena durante a esterificação. A figura 23 mostra a formação de água que teoricamente se forma na reação. Como se pode observar, para a maioria dos índices de acidez inicial o teor de água formado está abaixo do valor de 0,5% recomendado para a realização da reação de transesterificação.

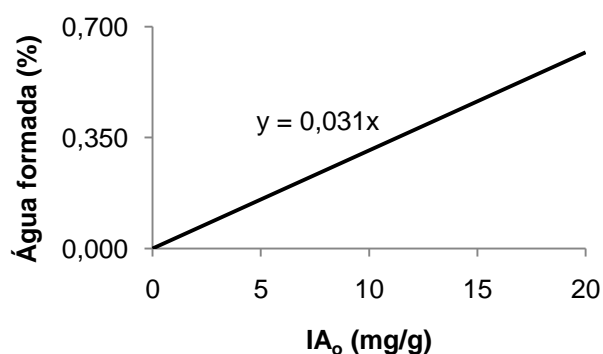


Figura 23 - Formação de água na reação de esterificação para conversão de 100% dos AG.

5.8. Tratamentos após transesterificação

A evaporação após a reação de transesterificação retira o álcool remanescente. Sem esta operação não é possível observar a separação entre o biodiesel e a camada de glicerina/sabão. A camada superior é composta de biodiesel e a inferior de glicerina, sabão e biodiesel não separado, que, dependendo da temperatura ambiente, se torna sólida em alguns minutos.

A utilização da centrifugação melhora o rendimento, uma vez que separa o biodiesel do sabão antes que este solidifique e prenda grande parte dos ésteres consigo.

O rendimento médio de biodiesel obtido até esta etapa é de $64,8 \pm 4,9\%$. O sabão separado é reunido em um recipiente e reagido com ácido sulfúrico novamente para a recuperação da glicerina. Uma solução de etanol com ácido sulfúrico é adicionada e mantida por 30min. A quantidade de ácido sulfúrico empregado é estequiométrica; o etanol é medido em relação 1:1 v:v com o sabão. Os produtos obtidos são novamente o ácido graxo e a glicerina, que se separam por decantação.

O rendimento de 64,8% obtido é compatível com os resultados obtidos na literatura (DIAS *et al.*, 2008), considerando que neste trabalho foi empregado uma grande quantidade de gordura animal na reação e que etanol foi empregado como reagente.

5.9. PROPOSTA DE UM PROCESSO

A Figura 23 mostra o fluxograma do processo final proposto para a produção de biodiesel de blendas de sebo bovino e óleo de soja. O processo foi desenvolvido em escala de laboratório para ser posteriormente ampliado para escala piloto.

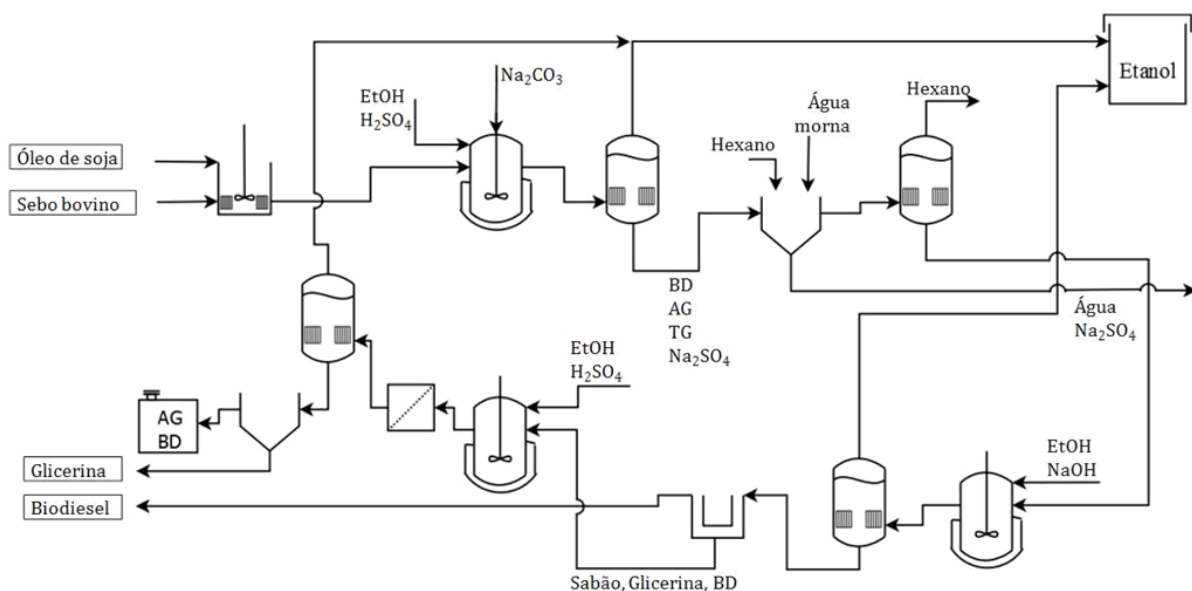


Figura 24 - Processo de produção de biodiesel a partir de blendas com sebo bovino.

A reação de esterificação visa converter os ácidos graxos da blenda em biodiesel, possibilitando posterior transesterificação catalisada por base. A

transesterificação alcalina é mais rápida e mais eficiente, porém é inviável em gorduras com o índice de acidez elevado como os observados no sebo estudado neste trabalho.

O óleo de soja e o sebo bovino são misturados, aquecidos e esterificados. A conversão alcançada na reação utilizando as condições estabelecidas é em média de $80,7 \pm 2,1\%$, o que representa uma queda do índice de acidez de $11,7 \text{ mg/g}$ para $2,2 \text{ mg/g}$. Canacki e Van Gerpen (2003) obtiveram conversão de 76% em escala piloto utilizando metanol e sebo bovino com $IA_0 = 18,03 \text{ mg/g}$, 5% de catalisador e 1:20 de excesso de metanol. Os autores ainda utilizaram uma segunda reação de esterificação após a remoção do glicerol produzido para reduzir mais o índice de acidez. Nesta dissertação, porém, não há separação da glicerina entre as etapas ($IA_0 = 11,7 \text{ mg/g}$, 10% de catalisador e excesso de etanol 1:80), pois utilizando álcool etílico não ocorreu separação de fases entre o biodiesel e o glicerol após esterificação. O uso de etanol implica maiores dificuldades no processo, tanto em relação à conversão quanto no que diz respeito a separação de fases. Mesmo assim, os resultados obtidos neste trabalho são compatíveis com a literatura, como o apresentado por Canacki e Van Gerpen. A Tabela 12 resume as condições da etapa de esterificação.

Tabela 11 – Condições do processo proposto.

Variável	Condição
Percentual de sebo (%)	20
Relação AG:EtOH (mol:mol)	1:80
Temperatura (°C)	60
Tempo (min)	180
Catalisador (relação ao AG) (%)	10
Índice de acidez final (mg/g)	2,2
Conversão obtida (%)	$80,7 \pm 2,1^\dagger$

[†] Média de cinco experimentos

Após a esterificação é acrescentado carbonato de sódio e a blenda é levada ao rota evaporador para retirada do excesso de álcool. O resultante é lavado na presença de hexano com água morna, evaporado para a retirada do hexano e a seguir levado ao reator para transesterificação. A reação é realizada seguindo os

procedimentos já descritos, com rendimento final de 64,8%. Após o término o solvente é evaporado a vácuo, a blenda é centrifugada e em seguida decantada em funil de separação. A camada de sabão é levada a outro recipiente para recuperação da glicerina, onde foi possível recuperar 36,4% do esperado para o subproduto.

6 CONCLUSÃO

Neste trabalho propôs-se um processo batelada homogêneo em duas etapas para a produção de biodiesel a partir de blendas de sebo bovino com óleo de soja. A proposta consiste de duas reações, uma de esterificação seguida de uma reação de transesterificação. A sugestão é viável para produção em batelada de pequeno e médio porte e pode ainda ser associada a agricultura familiar.

A princípio, determinaram-se as blendas sebo:soja no estado líquido; assim uma blenda com 20%p de sebo se mostrou capaz de escoar a temperaturas a partir de 10°C, temperatura ambiente freqüentemente alcançada no inverno da região, enquanto blendas com 30%p de sebo escoaram a temperatura de 22°C.

Na etapa de esterificação catalisada por ácido sulfúrico foi realizado um projeto experimental para a verificação das variáveis mais influentes na conversão, observando-se que um índice de acidez inicial maior tem efeito predominante e geram melhores resultados, necessitando de menos álcool para reagirem, menos catalisador e ainda apresentam maiores conversões. Porém, o aumento na quantidade utilizada de álcool também elevou a conversão em todas as condições testadas. Além disso, se observou uma pequena melhora na conversão quando a diluição (relação AG: TG) e o excesso de etanol (relação AG:EtOH) foram alteradas simultaneamente, demonstrando uma melhora no contato do álcool com o ácido graxo em meios menos diluídos.

Sabendo que o responsável pela elevação do índice de acidez na matéria prima é o sebo bovino e da influência dessa variável na conversão, adotou-se como condição ideal para a esterificação, blendas com 20%p de sebo, que resultavam em acidez inicial em torno de $IA=11,7\text{mg/g}$, porém no estado líquido. As conversões obtidas nessa reação alcançaram 81%, com um rendimento também de 81% ao neutralizar o ácido sulfúrico com carbonato de sódio. O uso de carbonato se mostrou uma boa estratégia para melhorar o rendimento da etapa ácida. Acrescido a isso, os produtos formados não são agressivos ao meio ambiente e são facilmente retirados do processo. Sua utilização após a reação de esterificação facilita a separação e reduz em até 14 vezes o volume de efluente, além de tornar este menos ácido.

A reação de transesterificação foi aplicada após o tratamento pós-esterificação e seguiu o procedimento padrão encontrado na literatura, utilizando etanol como reagente e ácido sulfúrico como catalisador.

A evaporação seguida de centrifugação após a reação de transesterificação se tornou necessária para separação do biodiesel do sistema bifásico sabão/glicerina com um aumento no rendimento de ésteres. Com isso, uma blenda com alta quantidade de ácidos graxos e glicerina foram separados e recuperados. O rendimento final de biodiesel foi de 64,8%.

Com base nesses resultados, tem-se perspectivas que o processo seja validado em escala piloto, utilizando um reator batelada para processamento de até 200kg. O estudo em escala maior será um passo importante para uma futura agregação de valor à produção de biodiesel por agricultura familiar.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALI, Y.; HANNA, M.A.; CUPPET, S.L. Fuel properties of tallow and soybean oil esters. *Journal of the American Oil Chemists Society*. 72(12):1557-1564, 1995.
- ANP. Agência Nacional do Petróleo, gás natural e biocombustíveis. Boletim mensal de biodiesel. Fevereiro de 2010. Disponível em <<http://www.anp.gov.br/?pg=21986&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=&cachebust=1272325144961>>.
- AUSTRÁLIA. Department of Environment and Heritage. National Standard for Biodiesel – Discussion paper. Canberra, 2004, 119 p. (Setting national Fuel Quality Standards).
- BERRIOS, M., SILES, J., MARTÍN, M. A. MARTÍN, A. A kinetic study of the esterification of free fatty acids (FFA) in sunflower oil. *Fuel*. 86:2383-2388, 2007.
- BHATTI, H. N.; HANIF, M. A.; QASIM, M.; REHMAN, ATA-UR-REHMAN. Biodiesel production from waste tallow. *Fuel*. 87:2961-2966, 2008.
- Biofuels Systems Group Ltd. Disponível em <<http://www.biofuelsystems.com/specification.htm>>. Acessado em janeiro de 2010.
- BOUAID, A.; MARTINEZ, M.; ARACIL, J. Long storage stability of biodiesel from vegetable and used frying oils. *Fuel*. 86:2596-2602, 2007.
- BRUCE, P. Y. *Organic Chemistry*. 4th edition. Prentice Hall. 2003. Cap. 17, pág. 702.
- CANACKI, M.; VAN GERPEN, J.; A pilot plant to produce biodiesel from high free fatty acids feedstocks. *American Society of Agricultural Engineers*. 46(4):945-954; 2003.
- CHAMBERS, J.Q.; HIGUCI, N. TRIBUZY, E. S., TRUMBORE, S. E. A. Carbon sink for a century. *Nature*. 410:429; 2001.
- CHANG, C. C.; WAN, S. W.; China's motor fuel from tung oil. *Industrial and Engineering Chemistry*. 39:1543-1548; 1947.
- CHUNG, K.H; KIM, J.; LEE, K. Y. Biodiesel production by transesterification with methanol on alkali catalyst. *Biomass and Bioenergy*. 33:155-158, 2009.
- CONCEIÇÃO, M. M., FERNANDES, V. J., ARAÚJO, A. S., FARIAS, M. F., SANTOS, I. M. G, SOUZA, A. G.; Thermal and oxidative degradation of castor oil biodiesel. *Energy & Fuels*, 21:1522-1527, 2007.
- CUNHA, M. E.; Caracterização de biodiesel produzido com misturas binárias de sebo bovino, óleo de frango e óleo de soja. 86 folhas. Dissertação (Mestrado em

Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, março de 2008.

- CUNHA, M. E.; KRAUSE, L. C.; MORAES, M. S. A.; FACCINI, C. S.; JACQUES, R. A.; ALMEIDA, S. R.; RODRIGUES M. R. A.; CARAMÃO E. B. Beef tallow biodiesel produced in a pilot scale. *Fuel Processing Technology*. 90:570-575, 2009.
- DIAS, J. M.; ALVIM-FERRAZ, M. C. M.; ALMEIDA, M. F. Mixtures of vegetable oils and animal fat for biodiesel production: Influence on product composition and quality. *Energy & Fuels*. 22(6):3889-3893; 2008.
- DIAS, J. M.; FERRAZ, C. A.; ALMEIDA, M. F. Using mixtures of waste frying oil and pork lard to produce biodiesel. *Proceeding of world academy of science, engineering and technology*. 34:258-262; 2008.
- DIAS, J.M.; ALVIM-FERRAZ, M.C.M.; ALMEIDA, M.F. Production of biodiesel from waste lard. *Bioresource Technology*.100:6355-6361, 2009.
- DIASAKOU, M.; LOULOU DI, A.; PAPAYANNAKOS, N. Kinetics of the non-catalytic transesterification of soybean oil. *Fuel*, 12:1297-1302, 1998.
- EGLOFF, G., NELSON, E. F. Cracking Alaskan Fur-Seal Oil. *Industrial and Engineering Chemistry*. 25(4):386-387, 1932.
- ESTADOS UNIDOS DA AMÉRICA. National Biodiesel Board. Disponível em <www.biodiesel.org> Acessado em 11 de outubro de 2009.
- FOGLIA, T. A., NELSON, L. A., DUNN, R. O., MARMER, W. N. Low Temperature Properties of Alkyl Esters of Tallow and Grease. *Journal of the American Oil Chemists Society*. 74(8):951-955, 1997.
- FREEDMAN, B. BAGBY, M. O., Heats of Combustion of Fatty Esters and Triglycerides. *Journal of the American Oil Chemists Society*. 66(11):1601-1605, 1989.
- FREEDMAN, B.; PRYDE, E.H.; MOUNTS, T. L.; Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils. *Journal of the American Oil Chemists Society*. 61(10):1638-1643, 1984.
- GRABOSKI, M. S.; McCORMICK, R. L.; Combustion of fat and vegetable oil derived fuels in diesel engines. *Fat and vegetable oil derived fuels*. 24:125-164, 1998.
- GUAN, G.; SAKURAI, N.; KUSAKABE, K.; Synthesis of biodiesel from sunflower oil at room temperature in the presence of various cosolvents. *Chemical Engineering Journal*. 146:302-306; 2009.
- GÜRÜ, M.; ARTUKOĞLU, B. D; KESKIN, A.; KOKA, A. Biodiesel production from waste animal fat and improvement of its characteristics by synthesized nickel and magnesium additive. *Energy Conversion and Management*. 50:498-502, 2009.

- GUNSTONE, F. D.; HAMILTON, R. J.; *Oleochemical Manufacture and Applications*. Shenfield Academic Press. Liverpool, 2001, Cap. 5, pág. 117.
- HAAS, M. J., MCALOON, A. J., YEE W. C., THOMAS A. FOGLIA; A process model to estimate biodiesel production costs; *Bioresource Technology*. 97:671–678; 2006.
- HAERTEL, P., L. Desenvolvimento de um novo processo para a produção de biodiesel etílico de mamona. 119 páginas. Dissertação (Mestrado em Química Tecnológica e Ambiental) – Universidade Federal de Rio Grande. Universidade Federal de Rio Grande, 27/03/2009.
- JIN, Q.; ZHANG, T.; SHAN, L.; LIU, Y.; WANG, X. Melting and solidification properties of palm kernel oil, tallow, and palm olein blends in the preparation of shortening. *Journal of the American Oil Chemists Society*. 85:23-28, 2008.
- JUDD, B.; *Biodiesel From Tallow*; Relatório preparado para a Energy Efficiency and Conservation Authority; Wellington, Nova Zelândia, 2002, 42 p.
- KNOTHE, G. Improving biodiesel fuel by modifying fatty ester composition. *Energy & Environmental Science*. 2:759-766; 2009.
- KNOTHE, G., VAN GERPEN, J., KRAHL, J., RAMOS, L. *Manual do Biodiesel*. São Paulo, 2006, ISBN 978-85-212-0405-3.
- KNOTHE, G.; Some aspects of biodiesel oxidative stability, *Fuel Processing Technology*, 88:669-677; 2007
- LEBEDEVAS, S.; VAICEKAUSKAS, A.; LEBEDEVA, G.; MAKAREVICIENE, V.; JANULIS, P.; KAZANCEV, K.; Use of Waste Fats of Animal and Vegetable Origin for the Production of Biodiesel Fuel: Quality, Motor Properties, and Emission of Harmful Components. *Energy & Fuels*. Volume, 20:2274-2280, 2006.
- LEE, I.; JOHNSON, L. A.; KAMMOND, E. G. Use of branched-chain esters to reduce the crystallization temperature of biodiesel. *Journal of the American Oil Chemists Society*. 72(10):1135-1140, 1995.
- LEE, K.T., FOGLIA, T.A., CHANG, K.S.; Production of Alkyl Ester as Biodiesel from Fractionated Lard and Restaurant Grease. *Journal of the American Oil Chemists Society*; 9(2):191-195; 2002.
- LOTERO, E; LIU, Y; LOPEZ, D. E.; SUWANNAKARN, K.; BRUCE, D. A.; GOODWIN, J. G. Synthesis of biodiesel via acid catalysis. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 44(14):5353-5363; 2005.
- LU, H.; LIU, Y.; ZHOU, H.; YANG, Y.; CHEN, M.; LIANG, B. Production of biodiesel from *Jatropha curcas* L. oil. *Computers and Chemical Engineering*. 33:1091-1096, 2009.

- MA, F.; CLEMENTS, L. D.; HANNA, M. A. Biodiesel fuel from animal fat. Ancillary studies on transesterification of beef tallow. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 37:3768-3771, 1998.
- MARCHETTI, J. M.; ERRAZU, A. F. Esterification of free fatty acids using sulfuric acid as catalyst in the presence of triglycerides. *Biomass and Bioenergy*. 32:892-895, 2008.
- MARKLEY, K.; *Fatty acids: Their chemistry, properties and uses*. Interscience Publisher Inc. Volume IV, página 2602. New York; 1961.
- 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.
- MONGÓLIA. Mercy Corps. Disponível em < <http://www.mercycorps.org/countries/mongolia/14416>> Acessado em 11 de março de 2010.
- MORAES, M. S. A.; KRAUSE, L. C.; CUNHA, M. E.; FACCINI, C. S.; MENEZES, E. W.; VESES, R. C.; RODRIGUES, M. A.; CARAMÃO, E. B. Tallow Biodiesel: Properties Evaluation and Consumption Tests in a Diesel Engine. *Energy e Fuels*. 22:1949-1254, 2008.
- MORÓN-VILLARREYES, J. A.; SOLDI, C.; AMORIM, A. M.; PIZZOLATTI, M. G.; MENDONÇA JR., A. P.; D'OCA, M. G. M. Diesel/Biodiesel proportion for by-compression ignition engines. *Fuel*. 86:1977-1982, 2007.
- NOUREDDINI, H.; ZHU, D. Kinetics of transesterification of soybean oil. *Journal of the American Oil Chemists Society*. 74(11):1457-1463; 1997.
- OMAR, W. N. N. W.; ORDIN, N.; MOHAMED, M. AMIM, N. A. S. A Two Step Biodiesel Production From Waste Cooking Oil: Optimization of Pre-Treatment Step. *Asian Network for Science Information*. 9(17):3098-3103, 2009.
- ÖNER, C; ALTUN, S; Biodiesel production from inedible animal tallow and an experimental investigation of its use as alternative fuel in direct injection diesel engine. *Applied Energy*. 86:2114–2120, 2009.
- PINZI, S.; GARCIA, I. L.; LOPEZ-GIMENEZ, F. J.; LUQUE DE CASTRO, M. D.; DORADO, G.; DORADO, M. P. The Ideal Vegetable Oil-based Biodiesel Composition: A Review of Social, Economical and Technical Implications. *Energy & Fuels*. 23:2325-2341, 2009.
- PLESSIS, L. M. D.; VILLIERS, J. B. M.; VAN DER WALT, W. H.; Stability studies on methyl and ethyl fatty acid esters of sunflower oil. *Journal of the American Oil Chemists Society*. 62(4):748-752, 1985.
- PNPB. Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel. Disponível em <<http://www.biodiesel.gov.br/programa.html>>. Acessado janeiro de 2010.

- RASHID, U.; ANWAR, F.; KNOTHE, G. Evaluation of Biodiesel from Cottonseed oil. Fuel Processing Technology. Doi: 10.1016/j.fuproc.2009.05.016.
- Revista Biodiesel. Disponível em <www.revistabiodiesel.com.br> Acessado em 6 de dezembro de 2009.
- RODRÍGUEZ, A; CASTRO, E.; SALINAS, M. C.; LÓPEZ, R.; MIRANDA, M. Interesterification of tallow and sunflower oil. Journal of the American Oil Chemists Society. 78(4):431-436, 2001.
- SHAHID, E. M.; JAMAL, Y. A review of biodiesel as vehicular fuel. Renewable and Sustainable Energy Reviews. 12(9):2484-2494 (2008).
- SHREVE, R. N. Chemical Process Industries. Third Edition. McGraw-Hill Book Company. Tokyo, 1967, Cap. 28, pág. 523
- SHREVE, R. N.; BRINK Jr., J. A.; Indústria de Processos Químicos. Editora Guanabara Dois, 1977. Cap. 28. Pág. 415. Rio de Janeiro.
- SNÅRE, M.; KUBIČKOVÁ, I.; MÄKI-ARVELA, P.; ERÄNEN, K.; WÄRNÄ, J.; MURZIN, D. Y.; Production of diesel fuel from renewable feeds: Kinetics of ethyl stearate decarboxylation. Chemical Engineering Journal. 134:29-34; 2007.
- SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P. 70º aniversário do biodiesel em 2007: Evolução história e situação atual no Brasil. Química Nova, 30(8):2068-2071, 2007.
- TARAVUS, S.; TEMUR, H; YARTASI, A. Akali-Catalyzed biodiesel production from mixtures of sunflower oil and beef tallow. Energy & Fuels. 23:412-4115. 2009.
- TICKELL, J.; Biodiesel America: How to Achieve Energy Security, Free America from Middle-east Oil Dependence And Make Money Growing Fuel; 1º edição; Yorkshire Press, Ashland; 2006.
- TOKUSOGLU, Ö, UNAL, M.K., Biomass Nutrient Profiles of Three Microalgae: Spirulina platensis, Chlorella vulgaris, and Isochrysis galbana, Journal of Food Science; 68(4):1144-1148, 2003.
- UNIÃO EROPÉIA. European Biodiesel Board. Disponível em <www.ebb-eu.org> Acessado em 11 de outubro de 2009.
- VAN GERPEN, J. Biodiesel production and fuel quality. University of Idaho. Moscow, ID 83844. Disponível em <www.uiweb.uidaho.edu/bioenergy/biodieselED/publication/01.pdf>, acessado em 5 de maio de 2010.
- VAN GERPEN, J., SHANKS, B., PRUSZKO, R., CLEMENTS, D., KNOTHE, G. Biodiesel Production Technology. Cap. 4. Pág. 33, National Renewable Energy Laboratory, 2004.
- VISO, A. C.; MARTY, J.C. Fatty acids from 28 marine microalgae; Phytochemistry. 34(6):1521-1533; 1993.

- WANG, Y.; OU, S.; LIU, P.; ZHANG, Z. Preparation of Biodiesel from waste cooking oil via two step catalyzed process. *Energy Conversion and Management*. 48:184-188; 2007.
- YILMAZ, M., T.; KARAKAYA, M. Differential scanning calorimetry analysis of goat fats: comparison of chemical composition and thermal properties. *Journal of the American Oil Chemists Society*. 86:877-883; 2009.
- YU, L.; LEE, I.; HAMMOND, E. G.; JOHNSON, L. A.; VAN GERPEN, J. H. The influence os trace components on the melting point of methyl soyate. *Journal of the American Oil Chemists Society*. 75(12):1821-1824; 1998.
- ZHANG, H,; WANG, Q; FAN, E. Stability profile of fatty acids in Yak (*Bos gunnies*) kidney fat during the initial stages of autoxidation. *Journal of the American Oil Chemists Society*. 86:1057-1063; 2009.
- ZHENG, D.; HANNA, M. A. Preparation and properties of methyl esters of beef tallow. *Bioresource Technology*. 57:137-142. 1996.
- ZHUKOVA, N., V.; AIZDAICHER, N., A. Fatty acid composition of 15 species of marine microalgae. *Phytochemistry*. 39(2):351-356; 1995.