

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO**  
**CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS**  
**Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química**

Nº 55

P

P

E

Q



**TESE DE DOUTORADO**

**BIODIESEL DE MISTURA DE BIOMASSA DE BAIXO CUSTO E  
ÓLEO VEGETAL REFINADO POR TRANSESTERIFICAÇÃO  
ALCALINA EM ÚNICO ESTÁGIO: PRODUÇÃO,  
CARACTERIZAÇÃO, REOLOGIA E ESTABILIDADE OXIDATIVA**

*Manoel de Farias Souza Filho*

*Orientador: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Sandra Maria Sarmento*  
*Coorientador: Prof. Dr. Luiz Stragevitch*

**Recife**  
**2016**

**MANOEL DE FARIAS SOUZA FILHO**

**BIODIESEL DE MISTURA DE BIOMASSA DE BAIXO CUSTO E ÓLEO VEGETAL  
REFINADO POR TRANSESTERIFICAÇÃO ALCALINA EM ÚNICO ESTÁGIO:  
PRODUÇÃO, CARACTERIZAÇÃO, REOLOGIA E ESTABILIDADE OXIDATIVA**

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Área de concentração: Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos.

Linha de Pesquisa: Processos Químicos Industriais

Orientador: Profa. Dra. Sandra Maria Sarmiento

Coorientador: Prof. Dr. Luiz Stragevitch

Recife

2016

Catálogo na fonte  
Bibliotecária Margareth Malta, CRB-4 / 1198

S729a	Souza Filho, Manoel de Farias. Biodiesel de mistura de biomassa de baixo custo e óleo vegetal refinado por transterificação alcalina em único estágio: produção, caracterização, reologia e estabilidade oxidativa / Manoel de Farias Souza Filho. - 2016. 145 folhas, il., gráfs., tabs.  Orientadora: Profa. Dra. Sandra Maria Sarmiento. Coorientador: Prof. Dr. Luiz Stragevitch. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2016. Inclui Referências e Apêndice.  1. Engenharia Química. 2. Biodiesel. 3. Mistura. 4. Transterificação alcalina. 5. Único estágio. 6. Produção. 7. Reologia. 8. Estabilidade. I. Sarmiento, Sandra Maria. (Orientadora). II. Stragevitch, Luiz. (Coorientador). III. Título.  UFPE  660.2 CDD (22. ed.)
-------	--

BCTG/2016-332

**MANOEL DE FARIAS SOUZA FILHO**

**BIODIESEL DE MISTURA DE BIOMASSA DE BAIXO CUSTO E ÓLEO VEGETAL  
REFINADO POR TRANSESTERIFICAÇÃO ALCALINA EM ÚNICO ESTÁGIO:  
PRODUÇÃO, CARACTERIZAÇÃO, REOLOGIA E ESTABILIDADE OXIDATIVA**

**Linha de Pesquisa:** Processos Químicos Industriais

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, defendida e aprovada em 02 de setembro de 2016 pela banca examinadora constituída pelos seguintes membros:

---

Profa. Dra. Sandra Maria Sarmiento / DEQ- UFPE  
(Orientadora)

---

Prof. Dr. Luiz Stragevitch /DEQ - UFPE  
(Co-Orientador)

---

Prof. Dr. Cesar Augusto Moraes de Abreu - PPEQ/UFPE  
(Examinador Interno)

---

Prof. Dr. Clecio Souza Ramos – DQ/UFRPE  
(Examinador Externo)

---

Prof. Dr. Luciano Almeida – PPEQ/UFPE  
(Examinador Interno)

---

Prof. Dr. Luiz Antônio Pimentel Cavalcanti – IFBA – Paulo Afonso/Biocombustíveis  
(Examinador Externo)

---

Prof. Dr. Valdemir Alexandre dos Santos – DEQ/UNICAP  
(Examinador Externo)

## DEDICATÓRIA

*À família que tanto amo e aos amigos que tanto estimo. In memoriam (Vicente de Paula, Socorro Pereira, Rogério Toledo, Celeida Toledo, Silvio Pires, Francisco Oliveira, Fátima Massena, Zeba, Daguia e Iracema Guerra).*

## AGRADECIMENTOS

Nesta etapa de minha vida, é tarefa árdua fazer agradecimentos de maneira ampla haja vista a grande quantidade de pessoas que interagiram direta ou indiretamente em minha trajetória. Assim sendo, direcionarei minha gratidão e respeito aos que se fizeram presentes durante a execução deste trabalho de pesquisa:

A Deus, que na imensidão de sua misericórdia ampara indistintamente a todos independente de suas indiosincrasias;

À minha família que comigo forma um bloco uno tornando-se indispensável em todos os momentos de minha vida;

À minha amiga-irmã e orientadora, Profa. Dra. Sandra Maria Sarmiento, pela nossa história pessoal e científica, proporcionando-me momentos ímpares nos quais sou grato pela generosidade e conhecimentos a mim dispensados;

Ao meu co-orientador Prof. Dr. Luiz Stragevitch pelo apoio e disposição a mim dispensados durante a execução deste trabalho;

Ao Programa da Pós-Graduação em Engenharia Química da UFPE que me oportunizou sem reservas ao desenvolvimento e conclusão desta pesquisa. Em especial aos professores doutores: César Abreu, Mohamed Benachour e Sandra Sarmiento;

Aos laboratórios e centros de pesquisa envolvidos diretamente na execução das etapas fundamentais deste trabalho e seus colaboradores: LAMSA-UFPE (Eleonora, Marilda, Tchêa, Lilian, Valéria...); LAC-UFPE (João Rangel; Vanessa; Ismália; Shirley; Florival; Fernanda...); LREO-UFPE (Monique; Ramon e Rodrigo...); CENTRAL ANALÍTICA-UFPE (Abene; Pablo; Conceição...); LABORATÓRIO DE BIOCOMBUSTÍVEIS –POLI/UPE (Sérgio Perez; Adalberto...); CETENE (Roberta, Mariana...); DEN- UFPE (Kátia Aquino; Lindomar Silva...);

Aos colegas, professores, funcionários e alunos dos departamentos de Engenharia Química (DEQ UFPE) e Química (DQ UFRPE) pela torcida e motivação que me serviram como propulsor para a conclusão deste trabalho;

Aos amigos Tchêa (irmã) e Adams, pela disposição e colaboração intensa e cotidiana sem medir esforços para execução desse trabalho;

Aos amigos, Michele, Mari, Aninha, Deivison, Isis, Karoline, Idayana, Zanza, Arlene, Olímpia, Cristiano, que se tornaram indispensáveis na construção deste trabalho.

*“...Gostaria que o ser humano acreditasse que existe dentro de si uma força capaz de transformar a vida para um novo amanhecer...”*

Maria das Graças Monteiro Sousa  
(Mãe – *in memoriam* )

## RESUMO

Cresce na comunidade científica a demanda de pesquisas para obtenção de combustíveis mais econômicos e ambientalmente menos agressivos. Neste contexto, este trabalho objetiva a obtenção de biodiesel via transesterificação alcalina em único estágio com misturas de óleo de algodão refinado e óleo de fritura. Foram preparadas misturas nas seguintes proporções mássicas: 95:05; 90:10; 80:20; 70:30 e 60:40. Inicialmente, foram realizadas bateladas de biodiesel para averiguação do teor de ésteres não se obtendo 96,5% nas condições de temperatura de 40°C; percentual mássico de catalisador de 0,7%; Razão Molar álcool:óleo de 6:1, velocidade de agitação de 415 rpm e tempo de reação de 1 h. Tornou-se necessário um planejamento fatorial  $2^4$  com ponto central obtendo-se teores de ésteres maiores que 96,5% em todas as misturas. Partiu-se então das condições avaliadas na mistura 60:40 que sejam temperatura de 50°C; percentual mássico de catalisador de 0,9%; Razão Molar álcool:óleo de 9:1; velocidade de agitação de 640 rpm e tempo de reação de 1h. Em todas as misturas, após transesterificação, obteve-se teor de ésteres superior a 96,5%. Foram analisados e discutidos os seguintes parâmetros: teor de éster; teor de água; viscosidade; massa específica; enxofre total; ponto de névoa; índice de acidez, índice de iodo e índice de peróxido. Executou-se um estudo reológico, bem como a estabilidade oxidativa para todas as amostras de biodiesel oriundas das misturas preparadas. Os resultados referentes ao estudo reológico apontaram que todos os produtos avaliados tratam-se de fluidos newtonianos. Quanto à estabilidade oxidativa, avaliou-se o emprego dos antioxidantes (BHT e óleo de alecrim) nas proporções de 1000 ppm; 2000ppm e 3000ppm, onde apenas o BHT com adição do teor de 3000ppm apresentou resultados satisfatórios em 50% das amostras de biodiesel avaliadas.

### **Palavras-chave:**

Biodiesel. Misturas. Transesterificação Alcalina. Único estágio. Produção. Reologia. Estabilidade.

## **ABSTRACT**

The research demand for more economic and environmentally friendly fuels is rising in the scientific community. In this context, this work focuses on the biodiesel production by single stage alkali transesterification with mixes of refined cottonseed oil and frying oil. The following mixture weight proportions were prepared: 95:05; 90:10; 80:20; 70:30 and 60:40. Initially, biodiesel batches were made for the ester content ascertainment, that did not achieve 96.5% in the conditions 40°C; 0.7wt% of catalyzer; alcohol/oil molar ration equals to 6:1; 415 rpm stirring speed and 1 hour reaction time. A 2<sup>4</sup> factorial experiment design with center points was necessary to obtain ester contents above 96.5% in all mixtures. The 60:40 mixture was taken with the conditions 50°C; 0.9wt% of catalyzer; alcohol/oil molar ration equals to 9:1; 640 rpm stirring speed and 1 hour reaction time. Every mixture, after transesterification, had ester content above 96,5%. The following parameters were analyzed and discussed: ester content; water content; viscosity; specific weight; cloud point; total sulfur; acid value; iodine value and peroxide value. A rheological study, as well as the oxidation stability, for all produced biodiesel were carried out. The rheological study results pointed out that all the evaluated products are Newtonian fluids. Regarding to the oxidation stability, the antioxidant (BHT and rosemary oil) use at 1000 ppm; 2000ppm and 3000ppm were evaluated, and only the BHT, 3000 ppm presented satisfying results in 50% of the evaluated biodiesel samples.

### **Keywords:**

Biodiesel. Mixtures. Alkali Transesterification. Single Stage. Production. Rheology. Stability.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 – Transesterificação de triglicerídeos com álcoois. ....	24
Figura 3.2 – Demanda estimada de biodiesel no Brasil para o período 2006 a 2015.....	26
Figura 3.3 – Estrutura de um triglicerídeo em geral.....	28
Figura 3.4 – Matérias-primas: (A) algodoeiro; (B) sementes de algodão; (C) óleo de algodão: 1-bruto, 2- degomado, 3-refinado. ....	36
Figura 3.5 – Reações: (A) hidrólise dos triacilglicerídeos; (B) esterificação dos ácidos graxos livres e (C) saponificação.....	57
Figura 3.6 – Avaliação da degradação dos ácidos graxos através da condutividade em função do tempo.....	61
Figura 3.7 – Mecanismo de ação de antioxidantes primários.....	62
Figura 3.8 – Estruturas fenólicas dos antioxidantes sintéticos. ....	63
Figura 3.9 – Curvas de Fluxo a 25° C (a); Curvas de fluxo (b) e viscosidade a 15° C (c) para B100 de Babaçu. ....	66
Figura 4.1 – Aparato experimental utilizado na transesterificação. ....	71
Figura 4.2 – a) Reômetro, b) Porta amostra e <i>Spindle double gap</i> .....	74
Figura 5.1 – Características organolépticas das biomassas. ....	80
Figura 5.2 – Biodiesel do óleo de Algodão refinado: T (40°C); A:O (6:1); W <sub>cat</sub> (0,7%); V <sub>agit</sub> (640 rpm), tempo (1 h); secagem (chapa aquecedora 60 min); teor água (164,6 mg.kg <sup>-1</sup> ); teor de éster (98,1%).....	83
Figura 5.3 – Diagrama de Pareto com interações para os efeitos da: (1) Temperatura; (2) Razão Molar álcool:óleo; (3) Massa de catalisador e (4) Velocidade de agitação, sobre a conversão em éster.....	87
Figura 5.4 – Superfície de resposta referente aos efeitos da temperatura e da massa de catalisador sobre o teor de ésteres total: T = 40 – 50 °C e A:O = 6:1 – 9:1.....	87
Figura 5.5 – Superfície de resposta referente aos efeitos da razão molar álcool:óleo e da massa de catalisador sobre o teor de ésteres total: A:O = 6:1 – 9:1 e W <sub>cat</sub> = 0,7 – 0,9%. .....	88
Figura 5.6 – Superfície de resposta referente aos efeitos da razão molar álcool:óleo e da velocidade de agitação sobre o teor de ésteres total: A:O = 6:1 – 9:1 e V <sub>agit</sub> = 420 – 640 rpm. ....	89

Figura 5.7 – Superfície de resposta referente aos efeitos massa de catalisador e da velocidade de agitação sobre o teor de ésteres total: $W_{cat} = 0,7 - 0,9\%$ e $V_{agit} = 420 - 640$ rpm. ....	90
Figura 5.8 – Ajuste dos dados experimentais ao modelo proposto para previsão do teor de ésteres total, em relação aos parâmetros de controle. ....	91
Figura 5.9 – Representações em arranjo cúbico das médias dos teores de ésteres previstas no planejamento fatorial: (a) $W_{cat}$ , A:O e T; (b) $V_{agit}$ , A:O e T; (c) A:O, $V_{agit}$ e $W_{cat}$ ; (d) T, $V_{agit}$ e $W_{cat}$ . ....	92
Figura 5.10 – Biodiesel obtidos a partir das misturas: T (50 °C); A:O (9:1); $W_{cat}$ (0,9%); $V_{agit}$ (640 rpm); tempo (1 h);.....	93
Figura 5.11 – Perfil do índice de acidez dos biodiesel em função da Fração mássica da gordura residual de restaurante ( $W_{GRR}$ ).....	93
Figura 5.12 – Perfil do teor de éster dos biodiesel em função da fração mássica da gordura residual de restaurante ( $W_{GRR}$ ).....	95
Figura 5.13 – Perfil do índice de peróxido dos biodiesel em função função da fração mássica da gordura de restaurante ( $W_{GRR}$ ). ....	97
Figura 5.14 – Perfil do índice de iodo dos biodiesel em função da fração mássica da gordura de restaurante ( $W_{GRR}$ ).....	98
Figura 5.15 - Reometria do B100 de $MB_{0:100}$ em diversas temperatura. ....	102
Figura 5.16 - Reometria do B100 de $MB_{5:95}$ em diversas temperatura. ....	103
Figura 5.17 – Reometria do B100 de $MB_{10:90}$ em diversas temperatura. ....	104
Figura 5.18 – Reometria do B100 de $MB_{20:80}$ em diversas temperatura. ....	105
Figura 5.19 – Reometria do B100 de $MB_{30:70}$ em diversas temperatura. ....	106
Figura 5.20 – Reometria do B100 de $MB_{40:60}$ em diversas temperatura. ....	107
Figura 5.21 – Validação de modelo para o B100 da $MB_{0:100}$ : ....	111
Figura 5.22 – Validação de modelo para o B100 da $MB_{5:95}$ : ....	112
Figura 5.23 – Validação de modelo para o B100 da $MB_{10:90}$ : ....	113
Figura 5.24 – Validação de modelo para o B100 da $MB_{20:80}$ : ....	114
Figura 5.25 – Validação de modelo para o B100 da $MB_{30:70}$ : ....	115
Figura 5.26 – Validação de modelo para o B100 da $MB_{40:60}$ : ....	116
Figura 5.27 – Índice da consistência para os B100 das $MB_{GRR-OAR}$ .....	117
Figura 5.28 – Massa específica dos B100 de mistura de biomassa.....	119
Figura 5.29 – Massa específica média experimental versus massa específica.....	121
Figura 5.30 – Viscosidade dinâmica dos B100 formulados a partir.....	122

Figura 5.31 – Viscosidade dinâmica média dos B100 produzidos a..... 123  
Figura 5.32 –  $\mu_{Exp}$  versus  $\langle \mu_{Pred} \rangle$ ..... 124

## LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Especificação do B100 segundo a Resolução ANP n° 45. ....	27
Tabela 3.2 – Teor de óleo nas sementes de diversas oleaginosas. ....	30
Tabela 3.3 – Perfil de ácidos graxos para diversos tipos de oleaginosas. ....	30
Tabela 3.4 – Perfil de ácidos graxos para as gorduras bovina, de frango e suína. ....	33
Tabela 3.5 – Composição química do óleo de algumas microalgas. ....	34
Tabela 3.6 – Matérias-primas para a produção do B100. ....	34
Tabela 3.7 – Teor de lipídio na composição de algumas microalgas. ....	35
Tabela 3.8 – Perfil de ácido graxo em óleos de fritura (OF). ....	37
Tabela 3.9 – Teores de umidade e AGL em diversas biomassas. ....	38
Tabela 3.10 – Vantagens e desvantagens da produção de B100 por rota metálica. ....	40
Tabela 3.11 – Vantagens e desvantagens da produção de B100 por rota etílica. ....	40
Tabela 3.12 – Viscosidade Cinemática a 40 °C do B100. ....	59
Tabela 3.13 – Massa específica a 20° C para Biodiesel. ....	59
Tabela 4.1 – Níveis dos fatores do planejamento fatorial 2 <sup>4</sup> . ....	72
Tabela 5.1 – Composição centesimal dos ésteres presentes no OAR (g.(100 g) <sup>-1</sup> ). ....	75
Tabela 5.2 – Composição centesimal dos ésteres presentes no GGR (g.(100g) <sup>-1</sup> ). ....	76
Tabela 5.3 – Índice de acidez das biomassas. ....	77
Tabela 5.4 – Teor de água pelo método de Karl Fischer. ....	77
Tabela 5.5 – Massa específica das biomassas lipídicas. ....	78
Tabela 5.6 – Viscosidade cinemática. ....	78
Tabela 5.7 – Índice de peróxido. ....	79
Tabela 5.8 – Composição química das misturas de biomassas. ....	80
Tabela 5.9 – Índice de acidez das misturas de biomassas. ....	81
Tabela 5.10 – Teor de umidade das misturas de biomassa pelo método de Karl Fischer. ....	81
Tabela 5.11 – Massa específica das misturas. ....	82
Tabela 5.12 – Viscosidade Cinemática das misturas de biomassa a 40°C. ....	82
Tabela 5.13 – Estudo preliminar. ....	83
Tabela 5.14 – Caracterização físico-química do B100 oriundo do óleo de algodão. ....	84
Tabela 5.15 – Teor de éster e de água do produto da transesterificação das misturas. ....	85
Tabela 5.16 – Efeitos e interações determinados de acordo com o planejamento fatorial. ....	85
Tabela 5.17 – Teor de Água (Karl Fisher). ....	96

Tabela 5.18 – Período de indução para mistura de biomassa usando o óleo essencial de alecrim como antioxidante (faixa de concentração: 0,0 a $3,0 \times 10^3$ mg.L <sup>-1</sup> ).....	99
Tabela 5.19 – Período de indução para mistura de biomassa usando o BHT como antioxidante (faixa de concentração: 0,0 a $3,0 \times 10^3$ mg.L <sup>-1</sup> ) .....	99
Tabela 5.20 Índice de consistência e erro padrão associado a sua estimativa para os B100 produzidos a partir das MB <sub>GRR-OAR</sub> em função da T e da w <sub>GRR</sub> .....	110
Tabela 5.21 - Comparação entre $\mu_{Vis}$ e $\mu_{Reo}$ a 40° C para os B100 .....	118

## APÊNDICE

Tabela 0.1 – Composição química das misturas de biomassas. ....	142
Tabela 0.2 – Índice de acidez dos biodieseis obtidos das misturas de biomassas. ....	143
Tabela 0.3 – Teor de éster (%) dos biodiesel obtidos das misturas de biomassas.....	143
Tabela 0.4 – Massa Específica dos biodiesel obtidos das misturas de biomassas.....	143
Tabela 0.5 – Índice de Peróxido. ....	144
Tabela 0.6 – Índice de Iodo. ....	144
Tabela 0.7 – Viscosidade a 40°C.....	144

## **LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas

AG - Ácidos Graxos

AGL - Ácidos Graxos Livres

ANP - Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária

AO - Óleos ácidos

ASTM – American Society for Testing and Materials

BHA - Butil-hidroxianisol

BHT - 2,6-di-terc-butilhidroxitolueno

BLBQ - Biomassas Lipídicas de Baixa Qualidade

B0 – Óleo Diesel

B100 – Biodiesel

CEN - Comité Européen de Normalisation

CF - Composição do Fluido

CFPP – Cold Filter Pluggin Point

CNTP - Condições Normais de Temperatura e Pressão

CO – Monóxido de Carbono

CR - Comportamento Reológico

DPF - Depressores do Ponto de Fluidez

DG – Diglicerídeo

DPF - Depressores do Ponto de Fluidez

EAAG – Ésteres de Alquílicos de Ácidos Graxos

EEAG - Ésteres Etílicos de Ácidos Graxos

EMAG - Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos

FAEP - Federação da Agricultura e Pecuária do Estado de São Paulo

AGL - Free Fatty Acids

FN - Fluidos Newtonianos

FNN - Fluidos Não-Newtonianos

FNNIT - Fluidos Não-Newtonianos Independente de Tempo

FNNDT - Fluidos Não-Newtonianos Dependente de Tempo

GR - Gordura Residual

GRR - Gorduras Residuais de Restaurantes

KOH – Hidróxido de Potássio

MB – Misturas de Biomassas

MCP - Modificadores da Cristalização Parafínica

MG - Monoglicerídeo

NaOH- Hidróxido de Sódio

IA – Índice de acidez

INT - Instituto Nacional de Tecnologia

ISO - International Organization for Standardization

OAR – Óleo de Algodão Refinado

OF – Óleo de Fritura

OGA – Óleo de Gorduras animais

OGR – Óleos de Gorduras residuais

OMG - Óleo de microalgas

OONC - Óleos de Oleaginosas Não-Comestíveis

OVEG - Óleos Vegetais

PEF – Propriedades de Escoamento a Frio

PF – Ponto de Fluidez

PG - Propil Galato

PN – Ponto de Névoa

PNPB - Programa Nacional de Produção de Biodiesel

SB - Sebo Bovino

TBHQ- Terc-Butilhidroquino

TG – Triglicerídeo

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	19
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	23
2.1	GERAL.....	23
2.2	ESPECÍFICOS .....	23
<b>3</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	24
3.1	O BIODIESEL .....	24
<b>3.1.1</b>	<b>O Cenário Brasileiro do Biodiesel</b> .....	25
3.2	MATÉRIAS-PRIMAS PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL.....	28
<b>3.2.1</b>	<b>Biomassas</b> .....	28
<b>3.2.2</b>	<b>Óleo de Algodão</b> .....	35
<b>3.2.3</b>	<b>Óleo Residual de Frituras</b> .....	36
<b>3.2.4</b>	<b>Misturas de Biomassas</b> .....	38
<b>3.2.5</b>	<b>Álcool</b> .....	39
3.3	BIODIESEL DO ÓLEO DE ALGODÃO.....	40
3.4	BIODIESEL DO ÓLEO DE FRITURA .....	42
3.5	BIODIESEL DE MISTURAS DE BIOMASSAS DIVERSAS .....	46
3.6	PROCESSOS DE FABRICAÇÃO DO BIODIESEL.....	50
<b>3.6.1</b>	<b>Produção de Biodiesel por Transesterificação Homogênea</b> .....	50
3.7	PARÂMETROS DE QUALIDADE DO BIODIESEL.....	56
<b>3.7.1</b>	<b>Teor de Ésteres</b> .....	56
<b>3.7.2</b>	<b>Índice de Acidez</b> .....	56
<b>3.7.3</b>	<b>Teor de água</b> .....	57
<b>3.7.4</b>	<b>Índice de Iodo</b> .....	57
<b>3.7.5</b>	<b>Índice de Peróxido</b> .....	58
<b>3.7.6</b>	<b>Viscosidade Cinemática</b> .....	58
<b>3.7.7</b>	<b>Massa Específica</b> .....	59
<b>3.7.8</b>	<b>Enxofre Total</b> .....	60
<b>3.7.9</b>	<b>Estabilidade à Oxidação</b> .....	60
3.7.9.1	<i>Antioxidantes</i> .....	61
3.8	COMPORTAMENTO REOLÓGICO DO BIODIESEL.....	63
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	66
4.1	LOCAL DE EXECUÇÃO.....	66
4.2	MATERIAIS .....	67
4.3	REAGENTES.....	67
4.4	MÉTODOS.....	67

<b>4.4.1</b>	<b>Caracterização da Biomassa Lipídica</b> .....	68
4.4.1.1	<i>Composição Química</i> .....	68
4.4.1.2	<i>Índice de Acidez</i> .....	68
4.4.1.3	<i>Teor de Umidade pelo Método de Karl Fischer</i> .....	69
4.4.1.4	<i>Massa Específica</i> .....	69
4.4.1.5	<i>Viscosidade Cinemática</i> .....	69
<b>4.4.2</b>	<b>Preparação das Misturas de Biomassa</b> .....	70
<b>4.4.3</b>	<b>Caracterização das Misturas de biomassa</b> .....	70
<b>4.4.4</b>	<b>Estudo Preliminar</b> .....	70
4.4.4.1	<i>Biodiesel a partir de Óleo Refinado</i> .....	70
4.4.4.2	<i>Caracterização do Biodiesel produzido a partir do Óleo Refinado</i> .....	71
4.4.4.3	<i>Biodiesel a partir das Misturas</i> .....	71
4.4.4.4	<i>Caracterização do Biodiesel a partir das Misturas</i> .....	71
<b>4.4.5</b>	<b>Avaliação das Condições de Trabalho</b> .....	71
<b>4.4.6</b>	<b>Produção do Biodiesel das Misturas a partir das Melhor Condição obtida no Planejamento Fatorial</b> .....	72
4.4.6.1	<i>Caracterização do Biodiesel produzido a partir das Misturas em Condição ótima</i> .	72
4.4.6.2	<i>Estabilidade Oxidativa</i> .....	73
4.4.6.3	<i>Caracterização Reológica dos Biodiesel</i> .....	73
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	74
5.1	CARACTERIZAÇÃO DA BIOMASSA .....	75
5.1.1	<b>Composição Química</b> .....	75
5.1.2	<b>Índice de Acidez</b> .....	76
5.1.3	<b>Teor de Água pelo Método de Karl Fischer</b> .....	77
5.1.4	<b>Massa Específica</b> .....	78
5.1.5	<b>Viscosidade Cinemática</b> .....	78
5.1.6	<b>Índice de Peróxido</b> .....	79
5.2	CARACTERIZAÇÃO DAS MISTURAS .....	79
5.2.1	<b>Composição Química</b> .....	80
5.2.2	<b>Índice de Acidez</b> .....	81
5.2.3	<b>Teor de Umidade das Misturas de Biomassa pelo Método Karl Fischer</b> .....	81
5.2.4	<b>Massa Específica</b> .....	82
5.2.5	<b>Viscosidade Cinemática</b> .....	82
5.3	ESTUDO PRELIMINAR.....	82
5.4	CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL DO ÓLEO DE ALGODÃO REFINADO	84
5.5	BIODIESEL A PARTIR DAS MISTURAS .....	84
5.6	AVALIAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE TRABALHO .....	85

<b>5.6.1</b>	<b>Produção do Biodiesel das Misturas a partir das Melhores Condições obtidas no Planejamento Fatorial.....</b>	<b>92</b>
5.6.1.1	<i>Caracterização do Biodiesel produzido a partir de Misturas em Condições Otimizadas.....</i>	<i>93</i>
5.6.1.2	<i>Estabilidade Oxidativa.....</i>	<i>99</i>
5.7	ESTUDO REOLÓGICO .....	100
<b>5.7.1</b>	<b>Comportamento Reológico dos B100.....</b>	<b>100</b>
5.8	PROPRIEDADES FLUIDODINÂMICAS DOS B100 .....	119
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO .....</b>	<b>125</b>
6.1	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	126
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>127</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O óleo diesel (B0) possui uma função especial na economia de um país. Tem sido empregado em diversos setores da sociedade moderna, tais como: a) transportes urbanos (ônibus, trens) e de carga, b) geração de energia elétrica (geradores elétricos), c) equipamentos agrícolas e indústria. Com os desenvolvimentos econômicos e tecnológicos, a partir da Revolução Industrial que teve seu início na Inglaterra em meados do Século XVIII, o consumo de óleo diesel tem aumentado continuamente e continuará no futuro. Entretanto, a principal fonte de produção ainda é o petróleo. Estima-se que a reserva mundial de petróleo esteja em torno de  $2,12 \times 10^{11} \text{ m}^3$ , sendo, todavia, prevista a sua completa exaustão em 40 anos (VASUDEVAN, 2010; FU, 2010). Devido a contínua depleção das reservas de óleo cru e das consequências prejudiciais ao meio ambiente trazida pelo uso de combustíveis de origem fóssil, aqueles de origens alternativas tornaram-se de grande importância atualmente. As alternativas ao diesel fóssil devem ser: a) técnica e ambientalmente aceitáveis, b) economicamente competitivas e c) prontamente disponíveis.

Nesse contexto, tem-se o biodiesel (B100), um combustível alternativo que, possivelmente, poderá substituir, parcialmente, o diesel como fonte primária de energia para transporte (SANTACESARIA et al., 2007; ALAMSYAH et al., 2010). O B100 é definido pela ASTM internacional como sendo um combustível composto de ésteres metílicos (ou etílicos) de ácidos graxos de cadeias longas, derivados de triglicerídeos provenientes de óleos vegetais ou gordura animal e residual, cujo padrão esteja dentro da especificação da *American Society for Testing and Materials* - ASTM D6751 (MOSER, 2009).

O biodiesel apresenta as seguintes vantagens: a) é uma alternativa para o diesel assim como pode ser utilizado em misturas com este combustível – misturas BX; b) é fonte de combustível renovável; c) reduz impacto sobre o meio-ambiente; d) os gases de emissão são menos agressivos; e) é biodegradável; f) polui menos o ambiente aquático e o solo; g) causa menos dano a saúde; h) possui alto ponto de fulgor que o torna um combustível seguro de usar, armazenar e manipular (VICENTE et al., 2004; LEEVIJIT et al., 2008; ALAMSYAH et al., 2010).

Um dos principais gargalos é o custo de produção do B100 que, em alguns casos, está longe de ser economicamente competitivo com o do diesel de origem fóssil, devido ao custo relativamente elevado da matéria-prima do B100. Pesquisadores, tais como; Ma e Hanna

(1999); Zhang et al., (2003); Moser (2009); Sun et al., (2010), indicam que o custo da biomassa pode representar, aproximadamente, 75% a 80% daquele total do processo de produção do B100. Portanto, representam quase todo risco na viabilidade econômica da indústria de biodiesel. O preço da biomassa impacta diretamente o custo do processo de produção do biodiesel, isto é um fato. O aumento no preço dos óleos comestíveis tem levado ao aumento do custo do biodiesel. Por outro lado, a produção em larga escala deste biocombustível com base em óleos comestíveis pode levar a redução na oferta de alimentos. Portanto, utilizar-se biomassa de baixo custo é a primeira atitude a ser tomada na direção de tornar o processo de produção do B100 economicamente mais atrativo.

A solução potencial para este problema é empregar biomassas alternativas de vários tipos, qualidades e custos. Dentre as fontes de triglicerídeos de custo baixo encontram-se: a) óleos de oleaginosas não-comestíveis (OONC), tais como, os de pinhão-manso (*Jatropha curcas*), de babaçu (*Attalea speciosa*), de oiticica (*Licania tomentosa*) e outras; b) óleos ácidos (AO), que são subprodutos do refino de óleos vegetais; c) gorduras animais (OGA), ex.: sebo bovino, gordura suína, gordura de frango, gordura de peixe, gordura de mocotó, etc.; d) gorduras residuais (OGR), ex.: óleos de fritura e gorduras residual de restaurantes, etc.; e) Óleo de microalgas (OMG) (CHISTI, 2007; VASUDEVAN; FU, 2010; MOSER, 2009; BALAT, 2011). Todavia, muitas destas biomassas alternativas contêm altos teores de ácidos graxos livres (AGL) e água, que afetam negativamente o processo de produção do biodiesel, promovendo a reação de saponificação, que consome o metóxido, e de hidrólise dos ésteres (D'Oca et al., 2011). Sendo os sabões substâncias tensoativas, a formação destes no processo de transesterificação dificultará a etapa de separação das fases da mistura reagente, pois a emulsão formada torna-se estável. A hidrólise dos ésteres reduz o rendimento do processo (VASUDEVAN; FU, 2010).

As biomassas lipídicas de baixa qualidade (BLBQ), como por exemplo, as gorduras residuais de restaurantes (GRR), têm sido empregadas para se produzir B100 com o intuito de reduzir o custo de produção desse combustível. A reutilização das gorduras residuais, seja qual for a sua origem, na produção de B100 tem se mostrado atraente, uma vez que se aproveita a tal fonte lipídica para gerar um combustível, resultando, desta forma, num segundo uso, ou mesmo numa destinação alternativa a um resíduo da produção de alimentos (VASUDEVAN; FU, 2010), o que aumenta a sustentabilidade da produção de biodiesel (CHAI et al., 2014). Todavia, dependendo do processo de fritura, as GRR possuem a desvantagem de terem em sua composição água, resíduos alimentares e alta concentração de

ácidos graxos livres (AGL) (SANTACESARIA et al., 2007; FERREIRA, 2009; MOSER, 2009; VASUDEVAN; FU et al., 2010).

Os parâmetros chaves para a produção eficiente de biodiesel por transesterificação homogênea, que é o processo mais empregado para se obter o B100, são a concentração de AGL e a umidade das matérias primas, principalmente quando o processo é alcalino. Biomassas lipídicas com alta concentração em AGL comprometem a conversão dos triglicerídeos em ésteres de ácidos graxos uma vez que os AGL reagem com o catalisador (alcalino) formando sabões, sendo diminuída a concentração do catalisador disponível no meio reacional para a transesterificação dos triglicerídeos, além de aumentar o tempo de processo (VAN GREPEN et al., 2004). De acordo com Chai et al., (2014), o maior desafio para a produção de B100 a partir de biomassa lipídica de baixo qualidade é o pré-tratamento dos AGL, que são indesejáveis no processo de transesterificação alcalina pela formação de sabões, pela baixa conversão em ésteres de ácidos graxos e pelo aumento nas dificuldades na separação dos produtos da reação.

De acordo com Gerpen et al., (2004), quando o teor de ácidos graxos livres for inferior a 1% ( $2 \text{ mgKOH.g}^{-1}$ ), aplica-se diretamente o processo de transesterificação a fim de se produzir o biodiesel. Já, segundo Géris et al. (2007), o processo de transesterificação alcalina pode ser utilizado quando o teor de ácidos graxos livres alcança o limite de 2,51% ( $5,0 \text{ mgKOH.g}^{-1}$ ) acrescentando ainda que quando a biomassa lipídica ultrapassar este limite, é recomendável o emprego da catálise ácida ou enzimática. Quando a biomassa apresenta acidez elevada pode ocorrer competição entre a reação de transesterificação com a reação de saponificação, pois o óleo sofrerá quebras em sua cadeia de trigliceróis, liberando principalmente os ácidos graxos livres que indica que o produto está em acelerado grau de deterioração (MURGEL, 2010; SILVA, 2014). Dib (2010) recomenda que em casos em que o óleo possui teor de água elevado, aplicar o processo de transesterificação alcalina quando os teores de AGL forem inferiores a 3%.

Diante do exposto, fez-se inicialmente um estudo preliminar para obtenção das melhores condições na produção de biodiesel em um único estágio a partir das misturas de óleo refinado de algodão com óleo residual de fritura *in natura* em proporções diversas até que ultrapassar o limite de índice de acidez reportado pela literatura. Este estudo culminou com a otimização do processo advinda de um planejamento fatorial que apontou para produção de biodiesel das misturas nas condições ditas ideais. Reforça-se que esta pesquisa

tem proposição científica, econômica, ambiental e social haja vista a execução do mesmo com parcela de até 40% de óleo residual sem tratamento prévio aplicando-se somente a transesterificação alcalina.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 GERAL

Produzir biodiesel a partir de misturas de biomassas oleaginosas de baixa qualidade (em proporções variadas) e óleo vegetal refinado (Algodão) por transesterificação alcalina em único estágio.

### 2.2 ESPECÍFICOS

- Caracterizar as biomassas utilizadas;
- Preparar e caracterizar misturas de biomassas com proporções variadas;
- Obter e caracterizar biodiesel do óleo refinado e das misturas preparadas;
- Avaliar as condições reacionais mediante estudo estatístico com aplicação de um Planejamento Fatorial;
- Produzir e caracterizar biodiesel das misturas fundamentadas nas melhores condições resultantes do Planejamento Fatorial;
- Avaliar a ação dos antioxidantes (Óleo essencial de Alecrim e BHT) em proporções variadas;
- Realizar estudos Fluidodinâmicos e Reológicos dos biodiesel obtidos.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 O BIODIESEL

O biodiesel é um combustível composto de uma mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos (EAAG), provenientes de biomassas lipídicas que podem ser de origem vegetal, animal ou microrganismo. Dentre os métodos viáveis existentes para se produzir o B100 encontra-se a transesterificação dos triglicerídeos com álcoois (alcoólise) em presença de catalisadores. O esquema global desta reação é mostrado na Figura 3.1.

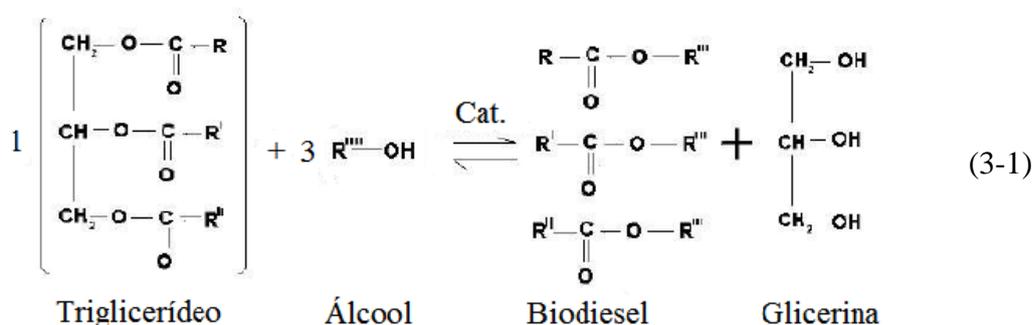


Figura 3.1 – Transesterificação de triglicerídeos com álcoois.

Fonte: MOSER (2009).

Alguns autores conceituam o biodiesel como um biocombustível constituído por ésteres alquílicos oriundos de ácidos graxos de cadeia longa a partir de fontes renováveis, quais sejam óleos vegetais, óleos residuais de frituras e gorduras animais (MATH; KUMAR; CHETTY, 2010; YAAKOB et al., 2014). Definindo-se tecnicamente conforme a Resolução da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) N° 45 de 25 de agosto de 2014 “Combustível composto de alquil ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa, produzido a partir da transesterificação e/ou esterificação de matérias graxas, de gorduras de origem vegetal ou animal, e que atenda a especificação contida no Regulamento Técnico desta Resolução” (BRASIL, 2014).

O B100 apresenta as seguintes vantagens: a) é uma alternativa para o diesel; b) é fonte de combustível renovável; c) reduz impacto sobre o meio-ambiente; d) os gases de emissão são menos agressivos; e) é biodegradável; f) maior capacidade lubrificante. Os fatores limitantes do uso do B100 estão relacionados com seu comportamento a temperaturas baixas: a) gelificação ou cristalização do B100 no motor obstruindo filtros e/ou restringindo o

escoamento de fluido; b) interferência negativa no processo de atomização. Estas limitações do uso direto de biodiesel em motores estão restritas a algumas de suas propriedades físicas (VICENTE et al., 2004; RAMADHAS et al., 2005; JOSHI E PEGG, 2006; MARQUES E JOSEPH, 2006; KRISNANGKURA et al., 2006; KNOTHE et al., 2006; BREGUEJE, 2013).

### **3.1.1 O Cenário Brasileiro do Biodiesel**

A busca brasileira por combustíveis alternativos e renováveis começou efetivamente a partir da Década de 20 quando o Instituto Nacional de Tecnologia (INT) desenvolvia pesquisas neste tema. A partir da Década de 70, vários centros de pesquisas brasileiros passaram a usar óleos vegetais como matéria-prima para obtenção de combustíveis. Os resultados destas pesquisas culminaram em (HOLANDA, 2004): a) desenvolvimento do dendiesel, mistura de azeite bruto de dendê/ diesel/ álcool; b) desenvolvimento do B100, que foi produzido pela primeira vez na Universidade Federal do Ceará (UFC), c) combustível originário dos óleos vegetais com propriedades semelhantes as do óleo diesel; d) desenvolvimento do querosene vegetal de aviação pelos pesquisadores da UFC. Diante de tal progresso em relação a busca por combustíveis alternativos oriundos de fontes renováveis, foi criado em 1980, o Programa Prodiesel que contou com a participação de várias instituições de pesquisas nacionais, da Petrobrás e do Ministério da Aeronáutica. O combustível foi testado por fabricantes de veículos a diesel.

Após os testes em aviões a jato, o querosene vegetal para aviação foi aprovado pelo Centro Técnico Aeroespacial. Em 1983, o Governo Federal, motivado pela alta nos preços de petróleo, lançou o Programa de Óleos Vegetais (OVEG). Testou-se a utilização de B100 e misturas combustíveis em veículos automotivos que percorreram mais de 1 milhão de quilômetros. É importante ressaltar que essa iniciativa, coordenada pela Secretaria de Tecnologia Industrial, contou com a participação de institutos de pesquisas, de indústrias automobilísticas e de obtenção de óleos vegetais, de fabricantes de peças e de produtores de lubrificantes e combustíveis.

A Presidência da República, em 02/07/2003, por meio de Decreto constituiu um Grupo de Trabalho Interministerial encarregado de apresentar estudos sobre a viabilidade do uso do B100 como fonte alternativa de energia. Destes estudos resultou um relatório, base ao estabelecimento do Programa Nacional de Produção de Biodiesel – PNPB, como ações estratégica e prioritária para o Brasil. O lançamento oficial do PNPB ocorreu em 06/12/2004

cujas diretrizes foram: a) sustentabilidade de produção; b) promoção de inclusão social; c) garantia de preço, qualidade, suprimento e diversificação da matéria-prima.

A Lei 11.097, de 13/01/2005, estabeleceu percentuais mínimos de biodiesel no diesel no Brasil. Em síntese, esta Lei: a) autorizou, mas não obrigou o uso da Mistura B2 no período de 2005 a 2007, sendo o mercado do B100 estimado em 800 milhões de L/ano; b) tornou obrigatória a comercialização em todo território brasileiro da Mistura B2 no período de 2008 a 2012, sendo o mercado firme do B100 estimado em  $1 \times 10^9$  L/ano; c) prever uso da Mistura B5 a partir de 2013, sendo o mercado firme do B100 de  $2,4 \times 10^9$  L/ano (BIODIESEL, 2010). A Figura 3.2 mostra a demanda de B100 estimada para 2006 a 2015 (QUEIROZ, 2007).

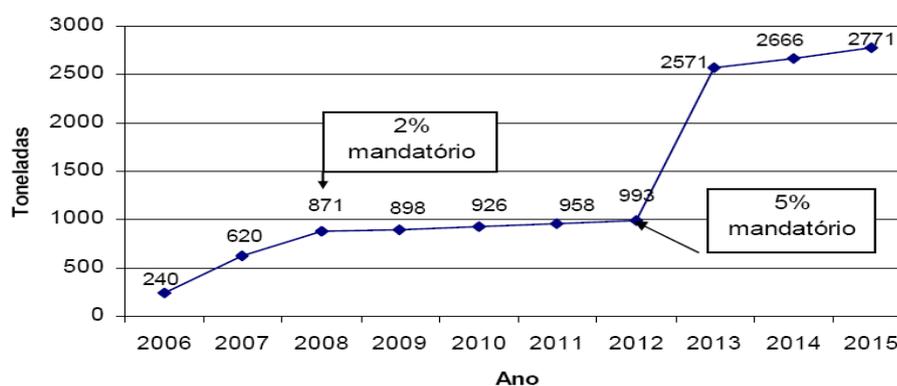


Figura 3.2 – Demanda estimada de biodiesel no Brasil para o período 2006 a 2015.

Fonte: Queiroz (2007).

Como estipulado, o diesel brasileiro passou em 2008 a ser comercializado no Brasil aditivado com 2% de biodiesel, percentual que foi aumentado para 3% em 01/07/2008. A produção de B100 brasileira em 2008,  $1,16 \times 10^6$  L, foi maior que sua demanda,  $1,12 \times 10^6$  L, fato que abriu portas para o aumento de percentual de B100, desta vez para 4%, a partir do segundo semestre de 2009. A produção do B100 (2010) era de  $12 \times 10^6$  L/ano o que permitiu: a) Comercialização da Mistura B5 em todo território nacional, exceto no marítimo, a partir de 01/01/2010; b) Geração de um excedente de B100 em  $4 \times 10^6$  L (IEA, 2010).

A produção brasileira de biodiesel atingiu 1,552 milhão de  $m^3$  no acumulado do ano de 2016 até o mês de maio, quando foram produzidos 309 mil  $m^3$ . Os dados foram divulgados no Boletim Mensal de Combustíveis Renováveis, divulgado mensalmente pela Secretária de Petróleo, Gás Natural e Combustíveis Renováveis. Em maio de 2016, a capacidade instalada autorizada a operar comercialmente ficou em 7,123 milhões de  $m^3$ /ano (594 mil  $m^3$ /mês). Dessa capacidade, 91% são referentes as empresas detentoras do Selo Combustível Social.

Das 48 unidades aptas a operar comercialmente, do ponto de vista legal e regulatório, 37 detinham o Selo Combustível Social. A capacidade média instalada era de 148 mil m<sup>3</sup>/ano (412 m<sup>3</sup>/dia). No mês de junho, figura entre os destaques para o setor de biocombustíveis a criação do Grupo de Trabalho que desenvolverá ações necessárias para a realização de testes e ensaios em veículos e motores para validar a elevação da mistura de biodiesel ao óleo diesel, em percentuais superiores aos atuais 7% (B7), de acordo com a Lei nº 13.263 deste ano (BRASIL, 2016).

Embora o biodiesel seja um combustível inserido recentemente no cenário nacional, muitas regulamentações foram elaboradas visando a sua adequabilidade aos motores diesel a fim de garantir maior eficiência e qualidade. A regulamentação vigente (Tabela 3.1) trata da resolução nº 45 da ANP.

Tabela 3.1 – Especificação do B100 segundo a Resolução ANP nº 45.

Propriedade	Unidade	Limite	Método		
			ABNT/ NBR	ASTM D	EN/ISO
Aspecto	-	LII <sup>(1)(2)</sup>	-	-	-
Massa específica a 20° C	kg/m <sup>3</sup>	850- 900	7148 14065	1298 4052	EN ISO 3675 -
Viscosidade Cinemática a 40°C	mm <sup>2</sup> /s	3,0-6,0	10441	445	EN ISO 12185
Teor de Água, (máximo) <sup>(2)</sup>	mg/kg	200 <sup>(3)</sup>	-	6304	EN ISO 3104
Contaminação Total, (máximo)	mg/kg	24	15995	-	EN ISO 12937
Ponto de fulgor (mínimo). <sup>(3)</sup>	°C	100,0	14598	93	EN ISO 12662 <sup>(5)</sup>
Teor de éster (mínimo)	% massa	96,5	15764	-	EN ISO 3679
Resíduo de carbono <sup>(6)</sup>	% massa	0,050	-	4530	-
Cinzas sulfatadas (máximo)	% massa	0,020	6294	874	EN ISO 14103 <sup>(5)</sup>
Enxofre total (máximo)	mg/kg	10	-	5453	-
Sódio + Potássio (máximo)	mg/kg	5	15554 15555 15553 15556	-	EN ISO 20846 EN ISO 20884 EN 14108 <sup>(5)</sup> EN 14109 <sup>(5)</sup> EN 14538 <sup>(5)</sup>
Cálcio + Magnésio, máxima.	mg/kg	5	15553 15556	-	EN 14538 <sup>(5)</sup>
Fósforo, máxima.	mg/kg	10	15553	4951	EN 14107 <sup>(5)</sup>
Corrosividade ao cobre, 3h a 50 °C (máximo)	-	1	14359	130	EN ISO 2160
Número de Cetano <sup>(7)</sup>	-	Anotar	-	613 6890 <sup>(8)</sup>	EN ISO 5165
Ponto de entupimento de filtro a frio (máximo)	°C	(9)	14747	6371	EN 116
Índice de acidez (máximo)	mgKOH/g	0,50	14448	664	EN14104 <sup>(5)</sup>
Glicerol livre (máximo)	% massa	0,02	15771 <sup>(5)</sup> 15908 <sup>(5)</sup>	6584 (10) -	EN 14104 <sup>(10)</sup> -
					EN 14105 <sup>(10)</sup>

## Continuação Tabela 3.1

Glicerol total (máximo)	% massa	0,25	-	15344 <sup>(5)</sup>	6584 <sup>(10)</sup>	EN 14106 <sup>(10)</sup>
				15908 <sup>(5)</sup>	-	EN 14105 <sup>(10)</sup>
Mono, di, triacilglicerol <sup>(7)</sup>	% massa	Anotar		15342 <sup>(5)</sup>	6584 <sup>(10)</sup>	-
				15344 <sup>(5)</sup>		EN 14105 <sup>(10)</sup>

(1) LII- Límpido e isento de impurezas, com anotação da temperatura de ensaio. Em caso de disputa, o produto só poderá ser considerado como não especificado no Aspecto, caso os parâmetros teor de água e/ou contaminação total estejam não conformes.

(2) Para efeito de fiscalização, nas autuações por não conformidade no Aspecto, deverão ser realizadas as análises de teor de água e contaminação total. O produto será reprovado caso pelo menos um desses dois últimos parâmetros esteja fora de especificação.

(3) Para efeito de fiscalização, nas autuações por não conformidade, será admitida variação de +50 mg/kg no limite do teor de água no biodiesel para o produtor e de +150 mg/kg para o distribuidor.

(4) Quando a análise de ponto de fulgor resultar em valor superior a 130°C, fica dispensada a análise de teor de metanol ou etanol.

(5) Os métodos referenciados demandam validação para os materiais graxos não previstos no método e rota de produção etílica.

(6) Estas características devem ser analisadas em conjunto com as demais constantes da Tabela de Especificação a cada trimestre civil. Os resultados devem ser enviados à ANP pelo Produtor de biodiesel, tomando uma amostra do biodiesel comercializado no trimestre e, em caso de neste período haver mudança de tipo de material graxo, o Produtor deverá analisar número de amostras correspondente ao número de tipos de materiais graxos utilizados.

(7) Em caso de disputa, deve ser utilizado o método EN 14107 como referência.

(8) O método ASTM D6890 poderá ser utilizado como método alternativo para determinação do número de cetano.

(9) Limites conforme Tabela II. Para os estados não contemplados na tabela o ponto de entupimento a frio permanecerá 19°C.

(10) Poderá ser determinado pelos métodos ABNT NBR 15908, ABNT NBR 15344, ASTM D6584 ou EN14105, sendo aplicável o limite de 0,25% em massa. Para biodiesel oriundo de material graxo predominantemente láurico, deve ser utilizado método ABNT NBR 15908 ou ABNT NBR 15344, sendo aplicável o limite de 0,30% em massa.

(11) O limite estabelecido deverá ser atendido em toda a cadeia de abastecimento do combustível.

(12) A estabilidade à oxidação a 110°C terá seu limite mínimo de 8 horas, a partir de 1º de novembro de 2014.

(13) Deverá ser utilizada somente a versão da norma de 1998 ou 2008 (EN 12662:1998 ou EN 12662:2008) (Nota acrescentada pela Resolução ANP N° 51 DE 25/11/2015).

## 3.2 MATÉRIAS-PRIMAS PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL

## 3.2.1 Biomassas

As diversas biomassas lipídicas são fontes disponíveis do primeiro substrato da reação de produção de biodiesel, ou seja: os triglicerídeos. De acordo com Morrison e Boyd (1992), os triglicerídeos são formados pela união de três ácidos graxos (R1, R2, R3) cujas cadeias carbônicas podem ser de mesmo tamanho ou não, a uma molécula de glicerol tendo suas três hidroxilas ligadas aos substituintes carboxílicos (Figura 3.3).

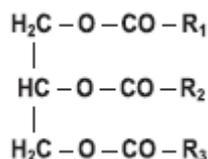


Figura 3.3 – Estrutura de um triglicerídeo em geral.

Fonte: Morrison e Boy (2007).

As propriedades físicas dos triglicerídeos dependem da estrutura e da distribuição dos ácidos graxos (AG) que compõem sua molécula (CLAUSS, 1996; GURR e HARWOOD, 1996; LIMA e NASSU, 1996). Os ácidos graxos diferem entre si a partir de três características, a) Tamanho da cadeia carbônica; b) Número de insaturações; c) Presença de grupamentos químicos.

Os AG que possuem ligações simples entre dois átomos de carbonos são denominados de saturados, tais como os ácidos: valérico (C5:0), caprótico (C6:0), enântico (C7:0), caprílico (C8:0), cáprico (C10:0), undecanóico (C11:0), laurístico (C12:0), tridecanóico (C13:0), mirístico (C14:0), pentadecanóico (C15:0), palmítico (C16:0), heptadecanóico (C17:0), esteárico (C18:0), araquídico (C20:0), behêmico (C22:0), tricosanóico (C23:0), lignocérico (C24:0) e outros. Aqueles que apresentem duplas ligações entre dois átomos de carbono são denominados de ácidos graxos insaturados, tais como os ácidos: miristoleico (C14:1), pentadecenóico (C15:1) palmitoleico (C16:1), *cis*-heptadecenóico (C17:1), oleico (C18:1), linoleico (C18:2), linolênico (C18:3), gadoleico (C20:1), erúxico (C22:1), nervônico (C24:1) e outros (MORRISON e BOYD, 1992; MA e HANNA, 1999).

Os AG são compostos apolares, pois os grupos polares de seus precursores desapareceram durante a formação das ligações do tipo éster, sendo, portanto, hidrofóbicos. São insolúveis em água e solúveis em solventes orgânicos, tais como, os álcoois metílico, etílico e propílico, a benzina, o éter e o clorofórmio. Os triglicerídeos podem ser líquidos, sólidos ou pastosos. O ponto de fusão dos triglicerídeos depende do número de ligações insaturadas presentes nos AG que os compõem. Os triglicerídeos líquidos são denominados de óleos sendo o seu conteúdo de AG insaturados elevado. Aqueles triglicerídeos sólidos ou pastosos a temperatura ambiente são conhecidos como gorduras que são insumos onde há predominância de AG saturados (MORRISON e BOYD, 1992). Os triglicerídeos são reconhecidos como óleos ou gorduras produzidos e armazenados nos organismos dos seres vivos para fins de reserva alimentar. As fontes mais comuns de triglicerídeos possuem as seguintes origens: a) vegetal, b) animal e c) microbiológica.

As plantas oleaginosas são fontes comuns de triglicerídeos cujo teor de óleo varia de acordo com a espécie. Os óleos vegetais, comestíveis e não-comestíveis, são constituídos de: 90 a 98% de triglicerídeos e de um pequeno percentual de diglicerídeos, monoglicerídeos, ácidos graxos livres (AGL), água, esteróis, fosfolipídios (também conhecidos como gomas), odorantes e outras impurezas. Muitos dos óleos comestíveis e não-comestíveis obtidos de oleaginosas que crescem em diferentes regiões do mundo têm sido empregados para produzir biodiesel com sucesso, ou seja, com rendimento de processo superior a 0,9 kg B100/kg óleo (VASUDEVAN; Fu, 2010; MOSER, 2009), encontrando-se comumente dentre estes os óleos de: girassol, canola, algodão, soja, dendê (ou palma), milho, coco, amendoim, etc. Há, no entanto, várias outras oleaginosas com possibilidade de extração de óleos vegetais para a produção do B100 em larga escala, sendo o Brasil um dos países que apresenta de forma

palpável esta possibilidade (NOGUEIRA; PIKMAN, 2002). Neste contexto salienta-se que a biodiversidade da Região Nordeste do Brasil dispõe de diversas espécies oleaginosas perenes, nativas e adaptadas as condições do seu clima semiárido desfavorável, encontrando-se entre estas a oiticica, a mamona, o catolé, o pinhão-manso, a macaúba, a indaiá, o buriti, o pequi, a pupunha e outras (MELO et al., 2006; CABRAL et al., 2007).

As viabilidades técnica e econômica de uma biomassa de origem vegetal dependem de suas respectivas competitividades técnica, econômica e socioambiental, inclusive, de aspectos agronômicos como: a) teor de óleo, b) produtividade/unidade área, c) equilíbrio agronômico e demais aspectos do ciclo da planta, d) atuação em diferentes sistemas de produtividade, e) ciclo da planta, f) adaptação territorial (RAMOS, 1999, 2003). Na Tabela 3.2 são apresentados os teores de óleos para diversas oleaginosas, enquanto que na Tabela 3.3 se encontra a composição química média destes, respectivamente (MELO et al., 2006; CABRAL et al., 2007).

Tabela 3.2 – Teor de óleo nas sementes de diversas oleaginosas.

Oleaginosa	Teor de óleo nas sementes (%)
Milho	5,00
Soja	18,00-20,00
Algodão	25,00-30,00
Oliva	35,00-45,00
Girassol	45,00-50,00
Amendoim	45,00-50,00
Canola	45,00-50,00
Mamona	45,00-50,00
Dendê	65,00-68,00
Coco	54,00
Oiticica	45,00-50,00
Mamona	67,00
Católé	54,00
Pinhão-manso	27,00
Babaçu	

Fonte: Melo et al., (2006)

Tabela 3.3 – Perfil de ácidos graxos para diversos tipos de oleaginosas.

Óleo	Teor de Ácido Graxos (%)
------	--------------------------

	C16:0	C16:1	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3	Outros	Referência
Milho	6,00	-	2,00	44,00	48,00	-	-	Dermirba (2008)
Semente de algodão	28,30	-	0,90	13,30	57,50	-	-	Akoh <i>et al.</i> , (2007)
Dendê (Palma)	42,60	0,30	4,40	40,50	10,10	0,20	1,10	Dermirba (2008)
Amendoim	11,40	-	2,40	48,30	32,00	0,90	9,10	Akoh <i>et al.</i> , (2007)
Soja	11,90	0,30	4,10	23,30	54,20	6,30	-	Pinto <i>et al.</i> , (2005)
Girassol	6,40	0,10	2,90	17,70	72,90	-	-	Dermirba (2008)
Pinhão manso	14,20	0,70	44,70	32,80	0,20	32,80	0,20	Pinto <i>et al.</i> , (2005)
Mamona	3,17	-	2,06	6,32	7,99	80,47	-	Cavalcanti, (2008)

Fatores como geografia, clima e economia determinam a biomassa de maior interesse para a produção de biodiesel, fortalecendo a flexibilidade da produção de B100 no mundo (VASUDEVAN; FU, 2010). Desta forma tem-se que nos Estados Unidos da América o óleo de soja é primordial para a produção de biodiesel, nos países tropicais tem-se os óleos de dendê, soja, algodão e outros óleos de menor produção e na Europa, os óleos de girassol e canola. Especificamente no Brasil, tem-se a produção do biodiesel originário de plantas oleaginosas pautada na soja, no milho, no amendoim, no babaçu e na palma, sendo que 73,30% do volume total de B100 produzido no Brasil são provenientes do óleo de soja (AMARAL, 2009).

O preço da biomassa impacta diretamente o custo de todo processo de produção do biodiesel. Os aumentos no preço dos óleos comestíveis têm levado ao aumento custo do biodiesel. A produção em larga-escala do biodiesel com base em óleos comestíveis pode levar a reduções em alimentos. Portanto, utilizar biomassa de baixa qualidade é a primeira atitude a ser tomada na direção de tornar o processo de produção do B100 economicamente mais atrativo, uma vez que o custo da biomassa pode representar, aproximadamente, de 75% a 80% do custo total do processo (MA; HANNA, 1999; ZHANG *et al.*, 2003), representando, portanto, um sério risco na viabilidade econômica da indústria de biodiesel.

A solução potencial para este problema é se empregar biomassas alternativas de vários tipos, qualidades e custos. Dentre as fontes de triglicerídeos de custo baixo tem-se: a) Óleos de oleaginosas não-comestíveis (OONC), como por exemplo, os de pinhão-manso, babaçu, oiticica; b) óleos ácidos (AO) – subprodutos do refino de óleos vegetais; c) gorduras animais (OGA), ex.: sebo bovino, gordura suína, gordura de frango; d) gorduras residuais (OGR), ex.: óleos de fritura e gorduras residual de restaurantes e etc.; e) óleo de microalgas (OMG) (CHISTI, 2007; VASUDEVAN; FU, 2010; MOSER, 2009; BALAT, 2011; CASTRO, 2004; SOARES, 2005; TORRES, 2006). A desvantagem do uso de muitas destas biomassas

alternativas para o processo de produção de B100 reside no fato de que contêm altos teores de ácidos graxos livres (AGL), água ou matérias insolúveis que afetam negativamente o processo de produção do biodiesel (SANTACESARIA et al., 2007; VICENTE, 2004; WUST, 2004; FERREIRA, 2009).

Diante das alternativas de insumos para a produção de biodiesel e da verificação da grande quantidade de rejeitos de gordura animal nos abatedouros, que garantem uma fonte de matéria-prima barata e passível de ser utilizada, resultando em um produto de qualidade semelhante aos demais, a gordura pode ser uma fonte para a produção de biodiesel com qualidade e preços competitivos.

Observa-se no Brasil um grande número de abatedouros e frigoríficos de abate de animais, onde se verifica que mesmo após a retirada das partes comerciais das carcaças dos animais, existe um rejeito gorduroso que normalmente é reaproveitado para produção de rações animais. Porém, este fim dado ao rejeito animal não utilizado, não é bem aceito do ponto de vista da cadeia alimentar dos animais, pois ele está ligado a possíveis transmissões e gerações de doenças, tal como a doença da vaca louca.

Do ponto de vista ambiental, tem-se que o emprego das gorduras animais na produção de biodiesel representa uma ação importante uma vez que se estaria evitando o destino impróprio dado, muitas vezes, a estes resíduos assim como, estar-se-ia minimizando os impactos negativos ao meio ambiente causados pelos abatedouros e graxarias.

O aproveitamento industrial do sebo bovino (SB), resíduo da produção de carne, como biomassa de baixa qualidade para a produção de biodiesel, proposta originalmente italiana, tem alcançado boa aceitação na economia brasileira. O Brasil possui o maior rebanho bovino comercial do mundo, aproximadamente 200 milhões de cabeças, com potencial para produzir cerca 800 mil toneladas de sebo bovino uma vez que cada boi abatido fornece cerca de 15 kg de SB (BIODIESELBR; ARANDA, 2008). Há a tendência de aumento nestes valores a cada ano devido à demanda na produção de carne. O potencial brasileiro anual de produção de biodiesel de sebo bovino (B100-SB) é de cerca de 810.667 L, uma vez que 1 kg de SB gera 1,01 L de B100-SB (ORGADDEM, 2008). O avanço na produção da carne no Brasil e o baixo custo do sebo bovino, US\$ 2670/ton (2007), face aqueles apresentados para a mamona, girassol, dendê e soja, US \$ 6845/ton, US\$ 4060/ton, US\$ 4640/ton e US\$ 3715/ton, respectivamente, favorecem o uso deste resíduo industrial como matéria-prima para a

fabricação de B100-SB, mesmo sendo o seu mercado ainda incipiente. O sebo bovino é a segunda biomassa usada para produção de biodiesel no Brasil.

O Brasil apresenta também um grande potencial para usar as gorduras animal de frango, suína e de peixe na produção de biodiesel uma vez que: a) segundo a Federação da Agricultura e Pecuária do Estado de São Paulo (FAEP), o rebanho brasileiro de aves em 2009 contava com 994,3 milhões de cabeças, sendo a produção de brasileira de carne de frango naquele ano igual 10,0 milhões de toneladas (FAESPENAR, 2010), tendo sido produzidos em média 41,4 milhões de litros de óleo de frango uma vez que, em média, 1 L de gordura de frango é produzido por 24 aves abatidas; b) Produção brasileira de suínos em 2009 foi de 30 milhões de cabeças, foram produzidas 3 milhões de toneladas de carne, sendo 80% desta produção absorvidos pelo mercado brasileiro (CAMARGO NETO, 2009), o que gerou 288.000 ton de gordura suína uma vez que, em média, 12 kg de gordura suína são produzidos a partir de 100 kg de carne produzida.

As gorduras animais são misturas complexas de triglicerídeos, ácidos graxos livre, acilgliceróis parciais e componentes menores, como, fosfolipídeos, esteróis e tocoferóis (CENTENARO et al., 2008). Possuem ponto de fusão de acordo com as características dos ácidos graxos presentes em sua composição, estando este ponto nas seguintes faixas de valores: a) frango: 27-30 °C, b) bovina: 38-41 °C, c) suína 39-41 °C . As gorduras de frango e suína quando comparadas com a gordura bovina são consideradas altamente insaturadas (Tabela 3.4).

Tabela 3.4 – Perfil de ácidos graxos para as gorduras bovina, de frango e suína.

Gordura	Teor de Ácidos Graxos (%)							Referência
	C12:0	C14:0	C16:0	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3	
Sebo bovino	0,10	2,80	23,30	19,40	42,20	2,90	0,90	Ma e Hanna (1999)
Gordura de Frango	-	-	18,40	7,50	54,7	15,80	-	Chiu <i>et al.</i> , (2008)
Gordura Suína	-	1,30	24,6	13,10	43,50	15,50	-	Tagliari <i>et al.</i> , (2008)

As microalgas têm sido sugeridas como excelentes candidatas para a produção de biodiesel por possuírem elevada densidade de lipídios assim como por apresentarem maior eficiência fotossintética, produção de biomassa e crescimento em comparação com outro tipo de matéria-prima. Os óleos encontrados nas microalgas possuem características físico-químicas e químicas similares aquelas dos óleos vegetais (CHIU et al., 2008). A Tabela 3.5 apresenta a composição química do óleo de algumas microalgas.

Tabela 3.5 – Composição química do óleo de algumas microalgas.

Microalgas	Principais ácidos graxos
<i>Dunaliella salina</i>	C14:0/ C14:1/ C16:0/ C16:3/ C16:4/ C18:2/ C18:3
<i>Isochrysis sp.</i>	C14:0/ C14:1/ C16:0/ C16:1/ C18:1/ C18:3/ C18:4/ C22:6
<i>Nannochoris sp.</i>	C14:0/ C14:1/ C16:0/ C16:1/C16:3/C20:5

Fonte: Teixeira (2007).

O emprego das microalgas como matéria-prima para a produção de biodiesel tem sido avaliado por institutos de pesquisa e universidades em vários países, tais como: Espanha, Brasil, Japão, EUA, Israel, Portugal, Suíça e outros. Clama-se que a produção de B100 a partir do óleo de microalgas poderá mudar radicalmente o mercado deste combustível. As estimativas vão de contidas àquelas muito otimistas, ou seja, tem sido estimado que 1ha de cultivo destes microrganismos gera de 100.000 a 237.000L de óleo/ha (MINARE, 2007).

As microalgas, por possuírem uma densidade elevada, podem produzir mais óleo por hectare, ainda que potencialmente, pode levar a redução do custo do biodiesel. Uma vez que podem ser cultivadas em uma instalação industrial – e não na terra – ajudariam a combater a atual polêmica sobre alimento versus combustível (PÉREZ, 2007).

Algumas microalgas, quando cultivadas em lagoas abertas, podem produzir 136.900L de óleo/ha, o que representa um volume 23 vezes maior que o produzido pelo dendê (Tabela 3.6). Este volume de B100 atenderia a 50% do atual consumo deste nos estados nortistas americanos em termos de transportes – 0,27 trilhões de L/ano - ocupando área de apenas 2,0 a 4,5 mha. Chega-se a conclusão que a microalga é a única fonte de matéria-prima para produção de B100 que tem potencial para substituir o óleo diesel (CHISTI, 2007).

Tabela 3.6 – Matérias-primas para a produção do B100.

Matéria-Prima	Produção de óleo (L/ha)	Área destinada à produção (mha) <sup>c</sup>
Milho	172	1540
Soja	446	594
Canola	1190	223
Coco	2689	99
Dendê	5950	45
Microalgas <sup>a</sup>	136.900	2
Microalgas <sup>b</sup>	58.700	4,5

<sup>a</sup> Biomassa seca contendo 70% de lipídio.

<sup>b</sup> Biomassa seca contendo 30% de lipídio.

<sup>c</sup> Área necessária para atender a 50% todas as necessidades de transportes nos Estados Unidos.

Concernente ao uso do óleo de microalgas para a produção de biodiesel, o teor de lipídios nas células das microalgas pode chegar a 80% por peso de biomassa seca (SPOLAORE et al., 2006). Comumente este teor varia na faixa de 20-50% (Tabela 3.7). A produtividade de óleo, massa de óleo produzida por unidade de volume de microalga por dia, depende da taxa de crescimento e do teor de lipídios contido na biomassa. Portanto, microalgas que levam as altas produtividades de óleo são desejadas na produção de biodiesel (CHISTI, 2007).

Tabela 3.7 – Teor de lipídio na composição de algumas microalgas.

Microalga	Teor de Lipídios (% em peso seco de biomassa)
<i>Botryococcus braunii*</i>	25-35
<i>Chlorella sp.</i>	28-32
<i>Cryptocodinium cohnii</i>	20
<i>Cylindrotheca sp.</i>	16-37
<i>Dunaliella primolecta</i>	23
<i>Dunaliella tertiolecta</i>	37
<i>Isochrysis sp.</i>	25-33
<i>Monallanthus salina</i>	> 20
<i>Nannochloris sp.</i>	20-35
<i>Nannochloropsis sp.</i>	31-68
<i>Neochloris oleabundans</i>	35-54
<i>Nitzschia sp.</i>	45-47
<i>Phaeodactylum tricornutum</i>	20-30
<i>Schizochytrium sp.</i>	50-77
<i>Tetraselmis sueica</i>	15-23

Fonte: Chisti (2007).

### 3.2.2 Óleo de Algodão

O algodoeiro é um arbusto cujas sementes apresentam teor de óleo na ordem de aproximadamente 14 e 25% em massa. A composição química dessa matéria prima graxa é formada em média por ácido mirístico (1,2%), ácido palmítico (18-25%), ácido esteárico (1-25%), ácido palmitoleico (1-2%), ácido oleico (17-38%) e ácido linoleico (45-55%). Com período vegetativo de cinco a sete meses, o algodoeiro se desenvolve em climas quentes, em que sua cultura necessita de manuseio adequado do solo com o uso de fertilizantes, respeitando o período de rotação das culturas. Em sua estrutura encontra-se em média 60% de

caroço e 40% de fibras (EMBRAPA 2003; ABRAPA 2016). Ressalta-se que do produto do algodoeiro tudo se é aproveitado: fibra tem utilização vastíssima na indústria têxtil, principalmente no segmento de confecções; da semente é extraído o óleo por processos físicos (prensas) e/ou químicos (solventes aplicados a torta); restando apenas o farelo que é utilizado na alimentação de animais. Na Figura 3.4 se encontra disponível para visualização o algodoeiro, sua semente e o óleo derivado da extração.

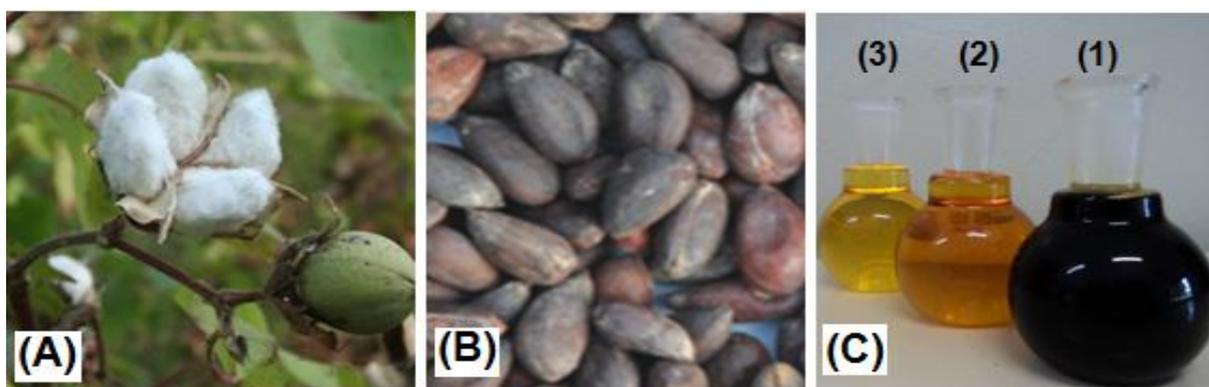


Figura 3.4 – Matérias-primas: (A) algodoeiro; (B) sementes de algodão; (C) óleo de algodão: 1-bruto, 2- degomado, 3-refinado.

Fonte: Melo (2014).

Destacam-se como maiores produtores mundiais de algodão, países como a China, Índia, Paquistão, Estados Unidos e o Brasil. Este último, passou de importador para exportador da cultura (ABRAPA, 2016).

### 3.2.3 Óleo Residual de Frituras

A fritura é um processo de cocção de alimentos relativamente rápido, pois depende da temperatura a que foi exposto ocorrendo transferência de calor do óleo ou gordura para os mesmos. Isto faz com que aconteçam mudanças nos alimentos interferindo nas suas características físicas, químicas e organolépticas atribuindo-lhes palatabilidade, aroma, sabor, etc.

Trata-se de um processo de grande amplitude de utilização haja vista que sua operabilidade tenha alcance desde fritura artesanal passando pela caseira até a industrial. Admite-se então, que dependendo da origem de sua utilização, os óleos residuais de frituras têm características bem distintas. Daí, imputa-se a necessidade de resoluções que possam monitorar o momento de seu descarte.

Fisicoquimicamente, os óleos e/ou gorduras vegetais ou animais, usados nos processos de fritura estão sujeitos a modificações estruturais posto que ficando expostos a ação da água oriunda dos alimentos, a temperatura elevada ( $\pm 180$  °C, via de regra) e ao oxigênio do ar, são passíveis de reações de hidrólise de decomposição e enzimáticas, etc., modificando-os. Cabe ressaltar que estas alterações são bastante diferentes e intensificadas se a operação de fritura for contínua (tipo industrial) ou intermitente (no caso de lanchonetes, fast food, etc.), ou mesmo utilizados nas residências (uma única vez).

O uso de óleos/gorduras residuais, resultantes do processo doméstico, comercial e industrial, como fonte de triglicerídeos (Tabela 3.8) é uma das abordagens promissoras para a produção de biodiesel, uma vez que estes são produzidos em grande quantidade em indústrias e restaurantes. Por exemplo, a capacidade dos EUA de produção destas OGR é de 11 bilhões de litros/ano. Este valor representaria 1% do consumo de diesel naquele país, enquanto, que se evitaria a potencial contaminação do meio ambiente por óleos. Neste contexto, a reutilização dos OGR para a produção de biodiesel tem se mostrado atraente, na medida em que se aproveita esta fonte lipídica para gerar combustível após sua utilização na cadeia alimentar, resultando assim num segundo uso, ou mesmo numa destinação alternativa a um resíduo da produção de alimentos (VASUDEVAN e FU, 2010).

Tabela 3.8 – Perfil de ácido graxo em óleos de fritura (OF).

Biomassa	Teor de Ácido graxo (%)										
	14:0	16:0	16:1	18:0	18:1	18:2	18:3	20:0	20:1	22:0	24:0
OF <sup>a</sup>	1,0	30,7	0,6	5,7	40,5	19,1	0,2	0,6	0,4	0,3	0,40
OF <sup>b</sup>	-	8,4	0,2	3,7	34,6	50,5	0,6	0,4	0,4	0,8	0,3
OF reutilizado <sup>c</sup>	0,9	20,4	4,6	4,8	52,9	13,5	0,8	0,1	0,8	-	-

<sup>a</sup> Predojevic (2008); <sup>b</sup> Almeida (2008); <sup>c</sup> Leung e Guo (2006)

Fonte: Moser (2009).

Mittelbach (1988) indica que apenas uma pequena percentagem de OGR vem sendo coletada para a fabricação de sabão ou de rações para animais, sendo a maioria ainda eliminada através do sistema de esgoto e lixo, gerando uma sobrecarga adicional para o tratamento de esgoto. Um estudo realizado na cidade de Valência, Espanha, concluiu ser atrativa, do ponto de vista ambiental, a obtenção de biocombustível a partir de OGR. Um sistema de coleta seletiva, estabelecido pela prefeitura da cidade, deu suporte ao projeto de produção do biocombustível para abastecimento de 480 ônibus urbanos, com uma demanda

de aproximadamente 42.000 litros/dia. O objetivo maior do projeto foi a eliminação, em larga escala, dos OGR das canalizações do sistema de esgoto sanitário da cidade, cerca de 10.000 ton/ano (LÖHRLEIN; JIMÉNEZ, 2000).

Óleos e gorduras residuais normalmente apresentam alto teor de ácidos graxos livres e água (Tabela 3.9). Devido a sua origem, potencialmente, também apresentam um conteúdo de sólidos que deve ser eliminado por filtração previamente ao processo de produção do biodiesel. No caso de óleos e gorduras de frituras haverá também presença de gordura trans dissolvida que, por sua vez, influenciará a qualidade do biodiesel produzido (CAO et al., 2008; MOSER, 2009).

Tabela 3.9 – Teores de umidade e AGL em diversas biomassas.

Fonte: Cao *et al.*, (2008).

Biomassa	Característica Físico-química	
	Teor de Umidade (%)	Teor de AGL (%)
Óleo de soja residual	0,10	2,18
Gordura hidrogenada	0,13	1,90
Oleína do dendê	0,12	6,40
Óleo de soja bruto	-	0,30-0,70
Óleo de pinhão-manso degomado	-	14,00
Óleo de pinhão-manso bruto*	-	20,11
Óleo de semente de uva	-	0,30-2,00
Gordura animal	-	5,00-30,00
Padrão exigido	< 0,10	< 3,00

\*Obtido em usina de biodiesel por prensagem

### 3.2.4 Misturas de Biomassas

A produção de biodiesel a partir de misturas de biomassa tornou-se uma necessidade, pois, os parâmetros exigidos pelas normas vigentes para um biodiesel de boa qualidade estão cada vez mais rígidos principalmente no tocante as substâncias que determinadas matérias primas possuem e as transmitem ao produto acabado.

Um exemplo disso é o óleo de algodão cujo potencial para a produção de biodiesel via transesterificação, tem aceitação consolidada pelo ponto de vista econômico, social e produtivo que lhe é peculiar bem como porque trata-se de um cultivar muito bem estudado já que vem sendo usado principalmente na região nordeste como fonte de renda há várias

décadas. Por conseguinte, usá-lo, deveria ser objeto de políticas públicas governamentais visando fincar o agricultor na terra com possibilidades reais de vida cidadã. No entanto, faz-se mister acrescentar que geralmente o biodiesel oriundo de algodão contém algum resíduo de gossipol, que é um pigmento polifenólico de baixo peso molecular com características ácidas biossintetizado por plantas do gênero *gossypium* da família *malvaceae* sendo um dos responsáveis pela formação de borras comprometendo a qualidade do biodiesel (JACOBINA et al., 2015).

Diante do exposto, existe a possibilidade de usá-lo como matéria prima fazendo intervenção por meio de adsorvente capaz de remover esta substância e/ou trabalhar em pesquisas visando sua utilização como partícipe de misturas com outras biomassas a fim de se conseguir biodiesel com teor de gossipol aceitável pela legislação vigente.

Varrendo a literatura pertinente, encontram-se trabalhos de misturas de biomassas com intuito de produzir biodiesel, todavia, é interessante do ponto de vista econômico, técnico, social e ambientalmente recomendável pesquisar-se misturas com óleos residuais de frituras e/ou outros materiais de descarte.

### 3.2.5 Álcool

Em geral, os álcoois empregados no processo de produção de B100 são mono-álcoois de baixo peso molecular, tais como o metanol, etanol, propanol, isopropanol e butanol, sendo o metanol aquele mais comumente utilizado, destacando-se o seu baixo custo frente às demais vantagens. (FREEDMAN et al., 1984; 1986; SCHWAB et al., 1987; ALI; HANNA, 1994; LEE et al., 1995; PETERSON et al., 1996; FOGLIA et al., 1997; LANG et al., 2001; ENCINAR et al., 2002; WANG et al., 2005; KULKARNI et al., 2007; LIMA et al., 2008; VASUDEVAN; FU, 2010; MOSER, 2009). O emprego do etanol no processo de produção de B100 é de particular interesse porque em alguns países este álcool é mais barato que o metanol, além de ser derivado de biomassa renovável, como da cana-de-açúcar, no caso da maioria do território brasileiro. O metanol é normalmente fabricado a partir de compostos petroquímicos. Trata-se de um produto químico muito mais tóxico que o etanol. Seu uso representa alto potencial de risco a saúde dos trabalhadores envolvidos na produção de biodiesel uma vez que pode levar a cegueira e ao câncer quando exposição a altas concentrações e longo tempo. A Tabela 3.10 aponta as vantagens e desvantagens do uso do metanol, enquanto que a Tabela 3.11 trata do etanol, no processo de produção de biodiesel.

Tabela 3.10 – Vantagens e desvantagens da produção de B100 por rota metflica.

Vantagens
a) Consumo de metanol é cerca de 50% menor que o do etanol; b) Normalmente o preço do metanol é inferior ao do etanol; c) Processo é mais reativo, para mesmas taxas de conversão (mesmas condições operacionais), o tempo de reação cerca de 50% menor que aquele para o etanol; d) Considerando a mesma produção de B100, os consumos de vapor e de eletricidade no processo realizado por rota metflica são da ordem de 20% e 50% inferiores daqueles requeridos pela rota etflica; e) Os volumes dos equipamentos são 25% menores para rota metflica.
Desvantagens
a) Tradicionalmente produzido a partir de gás natural, produto fóssil; b) É extremamente tóxico para exposição a grandes concentrações e longo tempo; c) O metanol sendo hidrofílico gera uma interface com os triglicerídeos, que são hidrofóbicos, levando a criação de resistência a transferência de matéria durante a primeira etapa do processo; d) Apresenta maior risco de incêndio que o etanol por ser mais volátil (P.E.: 65° C); e) O transporte do metanol é controlado pela polícia federal por se tratar de um dos produtos químicos necessários na extração de drogas; f) Brasil não é autossuficiente em metanol.

Fonte: Empresa Tecnobio (2010).

Tabela 3.11 – Vantagens e desvantagens da produção de B100 por rota etflica.

Vantagens
a) Produção de álcool etílico no Brasil está consolidada; b) Rota etflica produz B100 com maior índice de cetano e lubricidade que a rota metflica; c) Quando produzido a partir de biomassa, como no caso de toda totalidade brasileira, o etanol produz um B100 totalmente renovável; d) Gera mais trabalho e renda na área rural brasileira; e) Gera mais economia de divisas; f) Não é tóxico como o metanol; g) Apresenta menor risco de incêndio uma vez que é menos volátil (P.E.: 78,4°C) que o metanol (P.E. 65°C)
Desvantagens
a) Os ésteres etílicos possuem maior afinidade a glicerina, dificultando a separação de fases após a etapa de transesterificação dos triglicerídeos; b) O etanol é higroscópico, direciona parte da reação de transesterificação por catálise alcalina para a formação de sabões; c) O etanol forma uma mistura azeotrópica com água, levando maiores gastos energéticos e investimentos com equipamentos para a sua desidratação; d) Os volumes dos equipamentos das plantas são aproximadamente quatro vezes superiores aqueles requeridos na rota metflica de produção de biodiesel; e) Dependendo do preço da matéria-prima, os custos de produção do biodiesel podem ser 100% superiores aqueles da produção por rota metflica.

Fonte: Empresa Tecnobio (2010).

### 3.3 BIODIESEL DO ÓLEO DE ALGODÃO

A literatura relata o uso do óleo de algodão como matéria-prima na produção de biocombustíveis (RASHID; ANWAR; KNOTHE, 2009; FERNANDES et al., 2012; ATHALYE et al., 2013; ZHU et al., 2014).

De acordo com Kaur e Ali (2014), foi possível a obtenção de ésteres totais a partir da transesterificação etílica do óleo de algodão na presença de um catalisador heterogêneo Li/CaO, empregando uma razão molar etanol/óleo de 12:1 a uma temperatura de 65°C e tempo de 2 h, com rendimento de 98%. O uso de catalisador Li/CaO foi vantajoso considerando que não só utiliza óleo de algodão como matéria-prima, mas também o etanol que é renovável e não tóxico.

Estudos realizados por Shu et al. (2009) demonstraram que a transesterificação do óleo de algodão com metanol na presença de um catalisador ácido à base de carvão, é viável para a produção de biodiesel, tendo em vista que a conversão de óleo de semente de algodão foi de 89,93%. Este fato pode estar correlacionado com a densidade de sítios ácidos elevados do catalisador, a sua rede irregular e poros grandes, empregando uma razão molar metanol / óleo de algodão de 18:2, a temperatura de reação a 260 ° C, tempo de reação de 3 horas e a proporção do catalisador em massa de óleo de semente de algodão de 0,2%.

Mahdavi e Monajemi (2014) utilizaram o óleo de algodão para a produção do biodiesel por meio de uma transesterificação etílica na presença de um catalisador heterogêneo CaO-MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. As condições operacionais envolvidas na conversão do óleo foram investigadas usando um design de experimentos, cujos valores otimizados previstos foram encontrados com uma uma razão molar de etanol/óleo de algodão igual a 12:24 e temperatura de reação de 95,63 ° C, a fim de alcançar uma conversão de 97,62% . Os resultados experimentais obtidos foram com uma razão molar de etanol/ óleo de semente de algodão equivalente a 8:5 e temperatura de reação de 95°C, com 92,45% de conversão.

Os pesquisadores Azcan e Danisman (2007) empregaram transesterificação assistida por microondas utilizando óleo de semente de algodão na presença de metanol e hidróxido de potássio (KOH). Estudos paramétricos foram realizados para investigar as melhores condições (quantidade de catalisador, tempo de reação e temperatura). Para comparar os sistemas de aquecimento convencional também foi realizada uma transesterificação. Como resultado, o tempo de reação foi de 7 min, a temperatura de 60°C e 1,5% da razão catalisador-óleo foram obtidos como parâmetros para a reação com aquecimento por microondas. Resultados semelhantes foram encontrados para o aquecimento convencional, mas o tempo reacional obtido foi maior, cerca de 30 min, o que demonstra que o aquecimento por microondas reduz o tempo reacional. O rendimento e pureza para o biodiesel foram na faixa de 89,5-92,7% e 78,9-99,8% respectivamente.

Outro trabalho foi desenvolvido por Nabi, Rahman e Akhter (2009) e Song et al. (2011), cujos parâmetros para a otimização da produção de biodiesel foram investigados na primeira fase do estudo e em outra fase foram realizados testes para verificar o desempenho no motor a diesel e com misturas de combustível diesel puro e biodiesel produzido a partir do processo de transesterificação com óleo de algodão. Os resultados mostraram que a transesterificação variando o catalisador, o metanol ou o etanol, houve uma variação da produção de biodiesel. No entanto, as condições ideais para a produção de biodiesel obtidas neste trabalho foi empregando 20% de metanol na presença de hidróxido de sódio a 0,5% e uma conversão de 77% no máximo de biodiesel. Os resultados experimentais mostraram também que o motor de emissões de escape, incluindo partículas de monóxido de carbono (CO) foram reduzidos para todas as misturas de biodiesel. No entanto, um ligeiro aumento da emissão de NOx foi verificado para misturas de biodiesel.

O grupo de pesquisa de Zhu et al. (2014) realizou um estudo que tinha como finalidade a obtenção de diversos produtos, entre eles o biodiesel através da transesterificação com metanol supercrítico, obtendo uma conversão do óleo de semente de algodão em biodiesel de 97,5% com a temperatura de 270°C, razão molar de metanol/óleo de 40 e um tempo de reação de 40 min a 10 MPa.

Keskin et al. (2008) realizaram um estudo que empregou o óleo de algodão como matéria prima para a produção de biodiesel, através da transesterificação com álcool metílico. A mistura constituída do biodiesel metílico de algodão e óleo diesel apresentou uma redução de 46,6% da emissão de material particulado, apresentando um elevado poder calorífico e alto índice de cetano e um baixo teor de enxofre e de aromáticos sem comprometer a eficiência do motor.

### 3.4 BIODIESEL DO ÓLEO DE FRITURA

A produção do biodiesel a partir de óleos residuais de fritura possui várias vantagens, dentre elas pode-se destacar, o baixo preço da matéria-prima e os benefícios ambientais, tendo em vista que grande parte de seu volume seria inaproveitado sendo descartado diretamente em redes de esgotos. Nesse contexto, a literatura relata diversos trabalhos que abordam o uso de óleo de frituras na produção de biodiesel.

Taufiq-Yap et al. (2015) investigaram o rendimento da conversão do óleo de cozinha em biodiesel empregando catalisadores heterogêneos CaO derivados da casca de ovo de galinha e de avestruz. Também buscou-se as condições ideais para a produção de biodiesel, avaliando os efeitos paramétricos, tais como a concentração do catalisador, proporção molar metanol/óleo, temperatura de reação, tempo de reação, a velocidade e a capacidade de reutilização do catalisador foram investigados. Os melhores resultados foram obtidos com uma concentração do catalisador de 1,5%, a razão molar metanol/óleo de 12: 1, temperatura de 65 °C, tempo de reação de 2 h com uma velocidade de 250 rpm. O rendimento máximo do biodiesel foi de 96% e 94% para a casca do ovo de avestruz e casca do ovo de galinha, respectivamente.

De acordo com Yang et al. (2015), um processo de produção de biodiesel usando óleo de cozinha como matéria-prima foi desenvolvido, cujo ácidos graxos livres foram esterificados por glicerol e catalisado por metóxido de sódio, o que reduziu o teor de ácidos graxos livres. A conversão de ácidos graxos livres em óleo de cozinha apresentaram os seguintes parâmetros: índice de acidez: 12,49 mg KOH/g, acilgliceróis de 99,6% sob as condições ótimas de razão molar de 1.4:1 glicerol/ácidos graxos, 4 h, 210 °C, concentração de catalisador 0,5%. Após a esterificação e transesterificação do óleo de cozinha, o rendimento do produto final foi de 93,1% com 98,6% em ésteres metílicos. Esse novo processo de esterificação de glicerol usando um catalisador alcalino forneceu uma solução promissora para a conversão de matérias-primas com níveis elevados de ácidos graxos livres em biodiesel. Esta produção de biodiesel teve como vantagens em comparação com os métodos tradicionais de duas etapas, um menor custo de catalisador para os processos tanto de esterificação como de transesterificação, menor consumo de energia para a recuperação de metanol, a recuperação do subproduto glicerol e catalisador (sabão) e nenhuma exigência de equipamento anti-corrosivo.

Tambourgi et al. (2014) produziram biodiesel a partir de óleos usados em restaurantes de São Paulo, a fim de demonstrar sua viabilidade econômica, sendo avaliado os preços de venda no mercado brasileiro de glicerina, biodiesel e mistura de diesel, sabendo-se que a quantidade de mistura B20 ( $70,1 \times 10^3 \text{ m}^3/\text{mês}$ ) usada pela frota de ônibus de São Paulo e a quantidade de óleo residual gerada por restaurantes. Durante a coleta de amostras de óleo de fritura usados em restaurantes, ele aplicou um questionário padronizado em que continha perguntas sobre o tipo de restaurante, a quantidade de óleo de fritura produzido e se possuía conhecimento sobre os impactos que o mesmo trazia ao ambiente. A razão etanol/óleo de

fritura de 7:1 e a transesterificação ocorreu em uma temperatura de 60 °C, durante 1 h, utilizando metóxido de sódio como catalisador. Os resultados mostraram que os restaurantes tinham um consumo mensal de 120 L, dando  $3.6 \times 10^3 \text{ m}^3$ / mês, o que equivale a 48% de B100 usado na frota de ônibus. Um rendimento de conversão de 87% foi encontrado neste trabalho e com a sua produção é possível reduzir US \$ 120 milhões por ano o custo do combustível. Também foi possível contribuir para a redução ou eliminação do descarte indiscriminado de óleos de frituras e da redução de 92% das emissões de enxofre.

No trabalho desenvolvido por Ferrão et al. (2009), o biodiesel foi produzido através da alcoólise de óleo de fritura, sendo realizado um planejamento fatorial para encontrar a melhor condição experimental. Sob as condições analisadas, a conversão total do triacilglicerol (óleo de fritura) em éster metílico encontrada foi satisfatória para a produção de biodiesel. Nesse estudo a menor temperatura foi de 50 °C, a menor concentração do catalisador usada foi de 0,6%, a maior razão molar de óleo/metanol foi de 1:8 e tempo reacional de 3 h. Com menor razão molar óleo-metanol (1:4), maior quantidade de catalisador (1,2%) e uma temperatura mais elevada (60 °C) foi possível uma conversão elevada, no entanto, não foi suficiente para a produção de biodiesel. No entanto, embora a melhor conversão ocorresse nas condições descritas acima, a análise multivariada mostrou que seria possível propor novas condições nas experiências que exploram o tempo de 3 h e uma temperatura mais baixa que visa minimizar o custo.

Bordado et al. (2006) relataram o uso de resíduos de óleos de fritura na transesterificação a fim de alcançarem as melhores condições para a produção de biodiesel. As reações de transesterificação foram realizadas durante 1 h utilizando resíduos de óleos de fritura, metanol, metóxido de sódio como catalisador, utilizando-se razões molares de metanol/óleo de fritura entre 3:6 e 5:4 e de catalisador/ óleo proporções em peso entre 0,2% e 1,0%. Para os óleos com um valor ácido de 0,42 mg de KOH/g, os resultados mostraram que uma proporção de metanol/óleo de 4:8 e uma relação de catalisador/óleo de 0,6% o rendimento de ésteres metílicos obtido foi mais elevado. Além disso, um aumento na quantidade de metanol ou a quantidade de catalisador parece simplificar a separação/purificação da fase de ésteres metílicos, demonstrado por uma redução da viscosidade e uma pureza maior para valores superiores a 98% para a fase de ésteres metílicos.

Rodríguez-Reinares et al. (2005) realizaram um estudo da reação de transesterificação utilizando o óleo de fritura utilizado por meio de metanol e o hidróxido de sódio, hidróxido de

potássio, metóxido de sódio, metóxido de potássio como catalisadores. O trabalho teve como objetivo caracterizar os ésteres metílicos para uso como biodiesel em motores de ignição por compressão. As variáveis utilizadas foram razão molar metanol/óleo (3:1-9:1), concentração de catalisador (0,1-1,5% em peso), a temperatura (25-65 °C), e diferentes catalisadores. Os experimentos ocorreram em duas fases de reação, com a separação do glicerol na primeira fase e a caracterização do biodiesel foi realizada a partir da sua densidade, viscosidade, índice de cetano, pontos de combustão, saponificação, índice de iodo, entre outros. O biodiesel com as melhores propriedades foram obtidas utilizando uma razão molar metanol/óleo de 6: 1, hidróxido de potássio como catalisador (1%), e 65 ° C de temperatura. Esse biodiesel apresentou propriedades muito semelhantes ao diesel e a transesterificação com duas fases foi melhor do que o processo em uma só fase.

Rathod et al. (2011) relatam um estudo com os resíduos de óleos de fritura de girassol utilizado na produção de biodiesel por transesterificação, utilizando uma enzima como um catalisador num reator fechado. Os efeitos de vários parâmetros na conversão do éster metílico foram estudados, tais como, temperatura, razão molar metanol:óleo e concentração da enzima e do solvente. A enzima *Pseudomonas fluorescens* produziu uma maior conversão nas condições utilizando uma temperatura de 45 °C, uma concentração de enzima de 5% e uma razão molar da mistura metanol:óleo de 3:1. Para evitar um efeito inibitório, a adição de metanol foi realizado em três fases e a conversão foi obtida após 24h de reação, tendo um aumento de 55,8% para 63,84% por causa da adição de metanol. A adição de um solvente não polar resultou em uma conversão mais elevada em comparação com os solventes polares e a transesterificação do óleo de fritura de girassol nas condições ótimas e adição de metanol numa única fase foi comparada com a de óleo de girassol refinado.

Ramirez-Ortiz et al. (2013) realizaram estudos com resíduos de óleo de fritura como matéria-prima para a obtenção de biodiesel a um baixo custo, através de reações de transesterificação para produzir o biodiesel. Neste estudo foi empregado metanol sub e supercrítico e um catalisador sólido zeólita Y. O processo foi otimizado utilizando uma série de experimentos variando a razão molar metanol/óleo de fritura, a temperatura de reação e a quantidade de catalisador. Os resultados obtidos neste trabalho alcançaram um rendimento de 82% de éster metílico, 4,2% de ácidos livres, 13,5% de monoglicéridos e 0,3% de diglicéridos. Comparando os rendimentos de biodiesel típicos que variam de 83 a 100%

aproximadamente e que o conteúdo de ésteres metílicos variam de 1.41-1.66 mol/L, pode-se verificar que a transesterificação de óleo de frituras com metanol em torno da sua temperatura crítica combinado com catalisador ácido zeólita Y foi eficiente para a produção de biodiesel com rendimentos aceitáveis.

Putun et al. (2012) relatam a transesterificação de óleos de fritura na presença de um catalisador alcalino em várias condições, a fim de investigar os efeitos da concentração de catalisador, tempo de reação, razão molar metanol/óleo, temperatura de reação, tipo de catalisador (hidróxidos, metóxidos e etóxidos), e tipo de purificação (tais como a lavagem com água quente e purificação com sílica gel) sobre os rendimentos do biodiesel. As condições ótimas foram de 0,5% de NaOH, 30 min de tempo de reação, temperatura de reação 50 °C, 7:5 a razão molar metanol/óleo e purificação com água destilada quente. O rendimento do biodiesel foi de 96% com teor de éster ~97% nestas condições. As especificações determinadas de biodiesel obtido de acordo com a norma padrão ASTM D-6751 e EN-14214, estavam de acordo com os limites requeridos.

Os estudos de Cai et al. (2015) apresentaram uma alternativa de produção de um biodiesel de baixo custo em que utilizaram glicerol cru catalisado por NaOH para converter óleo de cozinha usado, com níveis elevados de ácidos graxos livres, em biodiesel de qualidade satisfatória. Os autores obtiveram um biodiesel com índice de acidez de 12,49 mgKOH.g<sup>-1</sup>, para um rendimento do produto final de 93,1% em peso e com 98,6% de éster metílico.

### 3.5 BIODIESEL DE MISTURAS DE BIOMASSAS DIVERSAS

A utilização de misturas de óleos vegetais para a produção do biodiesel tem sido muito empregada nos últimos anos, tendo em vista que tais matérias-primas vêm se mostrando uma alternativa econômica, já que o custo é menor do que o de gordura processada e os reagentes são de baixo custo, além de ser ecologicamente sustentável. Diante disso, muitos trabalhos na literatura têm sido publicados, que relatam o uso dessas misturas, o que demonstra o grande interesse por metodologias que empregam misturas. Entretanto poucos trabalhos relatam misturas contendo óleos de fritura e óleo de algodão.

Wootthikanokkhan e Piyanuch (2010) realizaram um estudo na Tailândia com óleo de fritura misturado com outros óleos vegetais frescos em várias proporções de mistura (0.03-0.20 v/v), a fim de estudar a viabilidade da produção de biodiesel através da transesterificação com metanol e KOH como catalisador. O trabalho também investigou o efeito do uso de óleo de fritura usado na mistura com outros óleos vegetais frescos (de coco, girassol e hibisco). Os experimentos foram realizados com óleo de fritura (óleo de palma), óleos vegetais frescos e as misturas com óleo de fritura e óleos vegetais a fim de comparar o teor de éster metílico presente no biodiesel. Os resultados obtidos revelaram que o biodiesel pode ser produzido com sucesso a partir da mistura contendo óleo de fritura – óleo vegetal fresco, com um teor de éster metílico maior do que o teor mínimo (96,5%) requerido na Norma Europeia EN14214 (2008). Verificou-se então que o óleo de fritura usado teve um efeito negativo sobre a reação, que resultou na redução do teor de éster metílico nos produtos de biodiesel. Isto foi devido ao ácido graxo livre e a água presentes no óleo de fritura causarem a formação de sabão que interferiram na reação. A mistura contendo a proporção de 0,03 v/v proporcionou os melhores resultados, especialmente para o biodiesel produzido a partir da misturas de óleo de fritura-óleo de coco e hibisco-óleo de fritura, estando suas propriedades de acordo com as especificações, exceto para a mistura de óleo de girassol-óleo de fritura que apresentou uma leve redução no teor de éster metílico e na mistura óleo de coco-óleo de fritura que teve uma viscosidade mais baixa que o recomendado.

Guadix et al. (2015) relatam um estudo sobre a influência de óleo de peixe, óleo de palma e óleo de fritura como matéria-prima na obtenção de biodiesel. O planejamento experimental foi executado por meio da esterificação ácida, empregando uma razão molar metanol/óleo 6:1, 1% em peso de ácido sulfúrico, a 60 ° C e com tempo reacional de 1 h. Em seguida foi realizada uma transesterificação com a proporção metanol/óleo 9: 1, hidróxido de sódio a 0,5% em peso e temperatura de 60 ° C durante 1 h. O rendimento obtido foi superior a 82%, chegando a 90% para a mistura óleo de palma (33,3%) e óleo de fritura (66,7%). O teor de éster metílico no biodiesel foi superior a 92,3%, alcançando 98,5% para a mistura com óleo de peixe (33,3%) e óleo de palma (66,7%). Os estudos evidenciaram que, embora o uso dos óleos puros como matéria-prima apresentem mais vantagens do ponto de vista de rendimento e conversão em ésteres, a mistura de óleo de peixe (42,1%) e óleo de fritura (57,9%) apresenta viabilidade quando empregada ao processo de produção de biodiesel.

Almeida et al. (2008) investigaram a utilização de misturas com óleo de fritura e banha de porco, assim como a composição dessa mistura influencia na qualidade do biodiesel. O

biodiesel foi produzido por transesterificação e a fração da banha de porco na mistura variou de 0 a 1% em intervalos de 0,2% sendo obtidos rendimentos que variaram entre 81,7- 88,0%. De acordo com os experimentos, o menor rendimento foi obtido utilizando apenas o óleo de fritura ou a banha de porco como matéria prima. A pureza mínima (96,5%) foi obtida quando o óleo de fritura foi utilizado sozinho e quando 0,2% da banha de porco foi incorporada na matéria-prima (96,3%). A temperatura empregada foi de 90 °C, pressão de 163 mbar e tempo de 3,5 h, sendo possível estabelecer um modelo para prever alguns parâmetros de qualidade do biodiesel resultantes a partir das misturas de óleo de fritura e óleo de banha de porco quando diferentes proporções de banha de porco são usadas. Esse modelo afirma que o parâmetro do biodiesel obtido a partir da mistura corresponde à média ponderada do parâmetro do biodiesel resultante de cada componente.

De acordo com estudos realizados por Wolf et al. (2007), as reações de transesterificação para a produção de biodiesel a partir de misturas de óleo de rícino com óleo de soja ou com óleo de algodão apresentaram melhores resultados quando comparados com o óleo rícino puro. Verificou-se também que o biodiesel produzido na reação de transesterificação tem propriedades físico-químicas relacionadas com as características dos óleos vegetais a partir do qual foi produzido e que o aumento no tempo reacional provocou uma diminuição no rendimento atingindo valores em termos de rendimentos totais comparáveis as dos óleos individuais.

Bakhshi et al. (2008), investigaram o uso do óleo de cozinha misturado com óleo de canola em várias proporções, a fim de obter o biodiesel e também de reduzir o custo de produção de biodiesel. Os ésteres metílicos e etílicos foram preparados por meio de transesterificação catalisada por KOH a partir das misturas de ambos os óleos. O teor de óleo de canola de pelo menos 60% na mistura óleo de cozinha/canola é necessário, a fim de produzir resultados satisfatórios de acordo com as especificações ASTM para o éster etílico. Embora a etanolise seja mais difícil, os ésteres etílicos mostraram uma redução da temperatura de cristalização em comparação com os ésteres metílicos apresentando propriedades do éster um pouco melhores a baixa temperatura quando utilizou-se uma maior proporção de óleo de cozinha em relação ao óleo de canola, apesar da composições de ácidos graxos de ambos os óleos serem semelhantes.

Wootthikanokkhan e Piyanch (2009) relatam a produção de biodiesel a partir de três misturas de óleo vegetal (pinhão, hibisco e coco), e óleo de cozinha através da

transesterificação alcalino-catalisada. O efeito do óleo de cozinha usado em diferentes proporções foi investigado e otimizado (óleo de cozinha/óleo vegetal 0,03-0,2 v/v) conforme formação do metil éster. O teor do metil éster de cada condição reacional foi determinada por cromatografia em fase gasosa (GC), sendo a melhor razão óleo de cozinha/óleo vegetal de 0,03 v/v para todos os três tipos de óleo vegetal. Nessa razão, o teor de metil éster para os três tipos de biodiesel foram maiores do que o limite mínimo definido para a especificação do biodiesel (B100). Na Tailândia as propriedades dos três produtos de biodiesel estão dentro do limite estabelecido pelas normas desse país, exceto para o biodiesel produzido a partir de mistura de óleo de cozinha /coco que apresentou menor viscosidade.

Chu et al. (2013) relatam um estudo com a mistura de óleo de cozinha e óleo de soja utilizados na produção de biodiesel, preparado de acordo com a exigência padrão em termos de glicerol livre, densidade e índice de acidez. O teor mínimo de catalisador e a maior proporção de óleo de cozinha na mistura óleo de cozinha/óleo de soja para obter o biodiesel sem alterar as propriedades do biodiesel foram de 1,0 e 60%, respectivamente. Essa conclusão implica que a mistura de óleo de cozinha usado, que contém 40% em peso de óleo fresco de soja, pode ser tratado como o óleo de soja fresco puro para produzir biodiesel, e que esse comportamento seria útil para reduzir o custo de produção de biodiesel quando o óleo de cozinha for usado como matéria-prima. Os ésteres metílicos insaturados oriundos do ácido linoléico e ácido oléico foram dominantes (quase 80% m/m) no óleo de soja fresco. No entanto, no éster metílico saturado esse teor foi maior devido a quebra da ligação dupla, durante o processo de fritura, podendo assim afetar a qualidade do biodiesel, alterando a composição do éster obtido.

Jacobina et al. (2015) avaliaram o potencial de blendas produzidas a partir de óleo de algodão e soja na produção de biodiesel com proporções variadas de mistura (70:30) e (50:50) para óleo de soja:algodão, respectivamente. As condições aplicadas à transesterificação em um único estágio foram: RM de 8:1 (álcool:óleo); Percentual mássico de catalisador (KOH) de 1% em relação a massa de óleo, utilizando-se a via metílica. Os demais parâmetros de reação seguiram a metodologia aplicada por (GERIS et al. 2007). Os teores de ésteres obtidos foram inferiores a 96,5% em desconformidade com a ANP.

Pereira et al. (2015) analisaram a qualidade do produto da transesterificação de blendas do óleo de mamão na mistura com o óleo residual nas seguintes proporções (10:90; 30:70; e 50:50) respectivamente. Os autores avaliaram a qualidade do produto final apenas pelos

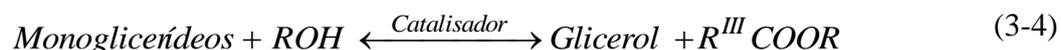
parâmetros de índice de acidez, densidade e umidade, estando estes em conformidade com a regulamentação vigente.

### 3.6 PROCESSOS DE FABRICAÇÃO DO BIODIESEL

#### 3.6.1 Produção de Biodiesel por Transesterificação Homogênea

Basicamente a transesterificação dos triglicerídeos em presença de catalisadores é um dos métodos mais viáveis existentes para se produzir o B100. O processo pode ser homogêneo ou heterogêneo, pode ser realizado de forma contínua ou em batelada em único estágio ou em múltiplos estágios.

A transesterificação de triglicerídeos por via catalítica ocorre através de uma sequência de reações químicas reversíveis (BARANWAL; SHARMA, 2005).



Sendo os substituintes,  $\text{R}^{\text{I}}$ ,  $\text{R}^{\text{II}}$ ,  $\text{R}^{\text{III}}$ , hidrocarbonetos de cadeias longas. A reação global é dada por (FURUTA et al., 2004, BARANWAL e SHARMA, 2005).



Cada etapa da sequência de reações químicas 3-2 a 3-5 é reversível com constantes cinéticas de valores distintos, o que demonstra que as reações direta e reversa de cada etapa se processam a distintas taxas. São reações de segunda ou pseudo-segunda ordem. A formação de glicerol a partir dos monoglicerídeos (MG), Equação 3-4, é mais rápida que a partir dos diglicerídeos (DG), Equação 3-3 (CAO et al., 2007).

As variáveis de processo mais importantes que afetam a eficiência da transesterificação de TG são: a) Temperatura da reação; b) Razão entre a concentração de álcool e triglicerídeos; c) Tipo e concentração do catalisador, d) Hidrodinâmica da emulsão reagente, e) Tempo de contato, f) Coeficiente intrínseco de transferência de massa do lado líquido (k<sub>la</sub>), g) pureza

dos reagentes (MA et al., 1999; BRARNWAL; SHARMA, 2005; STAMENKOVIC et al., 2007).

Tradicionalmente, o B100 tem sido produzido por rota metílica através do processo de transesterificação catalítica homogênea, usando catalisadores alcalinos e de baixo custo, tais como o hidróxido de sódio e o hidróxido de potássio, metóxido de sódio e metóxido de potássio (LIM; TEONG, 2010). O rendimento em EMAG tem sido alto (> 0,80 g éster metílico/g óleo/gordura), sendo alcançado em tempo de processo pequeno (20 a 60 min). A reação de transesterificação por rota metílica apresenta duas fases iniciais, resultado da baixa solubilidade do triglicerídeo neste álcool (BOOCOCK et al., 1996, ZHOU et al., 2003; DOELL et al., 2008). Portanto, a taxa de produção de EMAG é limitada pela transferência de massa, o que resulta em um tempo-de-atraso (lag time) no início do processo (gargalo técnico do processo). A medida que os produtos intermediários, os diglicerídeos e monoglicerídeos, vão sendo produzidos em uma suficiente concentração ao longo do tempo de processo, a limitação da transferência dos triglicerídeos na fase rica em metanol torna-se menor, pois aqueles produtos são substâncias tensoativas (Surfactants). Por conseguinte, a taxa de reação aumenta. Observa-se, porém, que rapidamente o processo é desacelerado (FREEDMAN et al., 1984; DARNOKO; CHERYAN, 2000). Eventualmente, à medida que a reação de transesterificação dos triglicerídeos avança, há a formação de um novo sistema bifásico que consiste de uma fase leve, rica em EMAG – o biodiesel – e outra pesada, rica em glicerol. Vale salientar que os catalisadores alcalinos são mais solúveis na fase de maior polaridade, ou seja, na pesada. Isto gera um rapto de catalisador da fase leve, descompensando as condições reacionais, desta forma, diminuindo a taxa de reação ao longo do processo. O volume da fase rica em glicerol depende indiretamente do número de átomos de carbono presente no álcool quando se usa os álcoois metanol, etanol e propanol.

O emprego do etanol no processo de produção do biodiesel é de particular interesse porque em alguns países, como Brasil, este álcool é menos custoso que o metanol assim como é produzido por biomassa renovável. É de grande interesse a produção de biodiesel etílico no Brasil porque a tecnologia de produção de álcool está plenamente consolidada, o etanol é produzido em larga-escala, sendo o B100 produzido com ganhos ambientais e geração de renda para população rural brasileira. Apesar destes ganhos, a tecnologia ainda se encontra em fase de desenvolvimento.

A produção de biodiesel via rota etílica apresenta significativas diferenças em relação aquela por rota metílica. De fato, a taxa de produção de ésteres etílicos de ácidos graxos (EEAG) é menor que aquela observada para os EMAG em similares condições operacionais uma vez que os ânions metóxidos são mais reativos que os ânions etóxidos por se tratar de base mais estabilizada. Em geral a solubilidade dos óleos vegetais e de gorduras em etanol é maior do que no metanol, conseqüentemente, o biodiesel formado também. Vale salientar que sendo o etanol menos polar que o metanol, sua miscibilidade com os triglicerídeos é maior a temperatura ambiente aquela apresentada pelo metanol nas mesmas condições. Embora este fato ocorra, a agitação mecânica ainda continua sendo requerida durante a reação de transesterificação para impulsionar o processo de transferência de massa entre as fases (KULKARNI et al., 2007). A transesterificação de TG via rota etílica também é sujeita a formação de sabões ao longo do processo se for catalisada por bases assim como a ter o rendimento do processo diminuído e apresentar uma emulsão estável que dificulta a separação do biodiesel da glicerina (gargalo técnico da rota etílica).

A produção de EEAG é mais complicada do que aquela de EMAG, especialmente, devido a formação de uma emulsão estável durante a etanólise, o que leva a dificuldades durante a etapa de separação do biodiesel do glicerol (KORUS et al., 1993; ZHOU et al., 2003. ZHOU; BOOCOOCK, 2006a). No caso da metanólise, essa emulsão é quebrada fácil e rapidamente, logo em seguida ao cessamento da agitação da mistura reagente, resultando em uma fase pesada composta principalmente de glicerol e uma fase leve contendo biodiesel. Na etanólise, porém, as emulsões formadas são muito mais estáveis, dificultando severamente a separação de fases e a purificação do biodiesel (ZHOU et al., 2003; ZHOU; BOOCOOCK, 2006a).

Cernoch et al. (2010) estudaram a distribuição de EEAG, dos mono-, di- e triglicerídeos, glicerol durante a separação de fases referente a etanólise do óleo de canola contendo acidez de  $0,6 \text{ mgKOH.g}^{-1}$  e concentração de água de 600ppm. Elucidaram o fato que a mistura reagente final possui um efeito significativo no volume de fases formado. Volumes grandes da fase pesada são resultantes da quantidade de EEAG nesta fase. Os sabões e o monoglicerídeo formados pela reação de transesterificação aumentam a quantidade de ésteres etílicos na fase pesada, o que causa diminuição do rendimento do processo de produção de B100. A eliminação dos sabões e dos monoglicerídeos formados pode reduzir os raptos dos EEAG para a fase pesada, aumentando assim o rendimento da reação. A formação de uma mistura reagente final estável foi observada. A mistura reagente apresentou presença de

mono- e diglicerídeo em concentrações altas em comparação as misturas reagentes facilmente separáveis apresentada pela etanolise. Por outro lado, também observaram que as misturas reagentes não eram totalmente estáveis. Eram estáveis e límpidas a temperatura de 25° C, porém, tornavam-se turvas e instáveis (separável) se aquecidas a 70° C. Não investigaram a físico-química destes achados.

As bases mais utilizadas como catalisadores na reação de transesterificação incluem os hidróxidos de sódio e de potássio, carbonatos, metóxido e etóxido de sódio e outros. Por ser aproximadamente 4000 vezes mais rápida que a transesterificação ácida (Formo, 1954) tem sido muito usada comercialmente. Esse processo é afetado pelos seguintes parâmetros de processo: a) Umidade; b) Teor de AGL; c) Razão molar álcool/triglicerídeo; d) Tipo de catalisador.

O processo de transesterificação em presença de catalisador alcalino para ser realizado com rendimentos próximo a 100% não deve conter umidade na matéria-prima e usar álcool substancialmente anidro uma vez que a água favorece ao desenvolvimento da reação de saponificação. A formação de sabão consome o catalisador, logo, reduz a eficiência do processo. Também causa o aumento da viscosidade, a formação de gel e a dificuldade em separar o biodiesel do glicerol. Ma et al. (1998) propuseram que uma biomassa que contivesse teor de AGL o menor possível, não superior a 0,5%, para que se possa realizar o processo usando catalisador básico. Freedman et al. (1984) concluíram que o rendimento de éster é significativamente reduzido se os reagentes não atenderem a estas especificações, o hidróxido de sódio ou metóxido de sódio reagem com a água e com dióxido de carbono presente no ar, assim diminuído suas eficiências.

A transesterificação é uma reação que requer três mol de álcool por cada mol de triglicerídeo para produzir três mol de EAAG e um mol de glicerol. Razões molares superiores elevam o rendimento da reação em tempo de reação inferior. A razão 6:1 é normalmente utilizada em processos industriais para obter rendimentos superiores a 98% em peso.

Catalisadores alcalinos têm sido mais empregados uma vez que as condições da reação de transesterificação são moderadas e o processo, em si, é mais rápido e eficiente (REID, 1911; FREEDMAN et al. 1984). A desvantagem no uso de catalisadores alcalinos está no fato que ao ser empregado na transesterificação de óleos vegetais há a produção de sabões devido

a neutralização dos ácidos graxos livres, AGL, presentes no óleo e a saponificação dos TG quando o teor de ácidos graxos livres é maior que 0,5% como no caso dos óleos residuais de fritura, 2 a 7%, e gorduras animais, 5 a 30%, (GERPEN, 2004). Ambas as reações são indesejáveis porque consomem catalisador, diminuindo a conversão do TG a biodiesel e dificultando as etapas de separação e purificação do produto (VICENTE et al. 2004).

As pesquisas de Freedman et al. (1984) e Wright et al. (1944) mostraram, entretanto, que a reação de neutralização dos AGL pode ser evitada se a matéria-prima contiver um teor baixo destes ácidos (< 0,5%). A reação de saponificação ocorre apenas quando se utiliza o hidróxido de sódio e o hidróxido de potássio como catalisadores por conterem o íon hidroxila. Ao se utilizar o metóxido de sódio como catalisador, evita-se o problema da saponificação dos TG (FROHLICH; RICE, 1995a).

Vicente et al. (2004), através de balanço de massa do processo, comparam o efeito de diversos catalisadores sobre a conversão do TG, provenientes do óleo de girassol, a mono-ésteres. Concluíram que a conversão é maior quando se utiliza o catalisador metóxido de sódio. A conversão observada para os catalisadores hidróxidos de sódio e hidróxido de potássio foi mais baixa, ficando no patamar de 85,9 e 91,67% (em peso), respectivamente.

Os catalisadores ácidos podem ser usados para a esterificação dos óleos aos ésteres mono-alquilados, mas a reação é muito mais lenta do que com catalisadores alcalinos. O uso de catalisadores ácidos pode ser útil no pré-tratamento de óleos com níveis elevados de ácidos graxos livres para converter aos ésteres graxos. Todavia, as reações são demasiadamente lentas (GERPEN, 2005). Esses catalisadores têm sido recomendados para o uso em processo de produção de biodiesel a partir de gorduras animais, óleos residuais de fritura e óleos com teor de AGL  $\geq 0,5$ , comumente oriundos de oleaginosas nortistas e nordestinas do Brasil.

Ghadge e Raheman (2005) desenvolveram uma técnica para produzir biodiesel do óleo da mahua (*Madhuca indica*) que possui elevado nível de AGL (19%). O nível elevado de AGL deste óleo foi reduzido a menos de 1% por um processo de pré-tratamento em duas etapas usando um catalisador ácido ( $H_2SO_4$  1% v/v). A reação de transesterificação foi conduzida com metanol/óleo na proporção de 6:1 e 0,7% de hidróxido de potássio (v/v) como catalisador (excesso de 0,2% para neutralizar o ácido) e com um rendimento de 98%.

Ramadhas et al. (2005) desenvolveram processo de produção de B100 em duas etapas a partir de óleo de borracha com conteúdo elevado de ácidos graxos livres. A primeira etapa,

esterificação catalisada com ácido, foi capaz de reduzir o índice de AGL do óleo a menos de 2%.

O processo de transesterificação utilizando catalisador alcalino converte os produtos da primeira etapa em seus mono-ésteres e glicerol. Vários estudos foram feitos sobre as condições de reação. Cetinkaya e Karaosmanoglu (2004) observaram que as condições que levam otimização da transesterificação são: a) Relação molar álcool/óleo de 6:1; b) Quantidade de catalisador NaOH igual a 1% em relação a massa de óleo; c) Temperatura de 55°C; d) Velocidade de agitação de 40 rpm e e) Tempo de reação de 60 min. O aumento do teor de catalisador leva a diminuição do tempo de reação.

Dorado et al. (2002) estudaram a transesterificação de óleo residual de fritura com metanol e KOH a 60°C. Verificaram que o processo era mais econômico quando realizado em duas etapas, em bateladas de 30 minutos. O uso do óleo de mostarda pode representar uma alternativa para produção de biodiesel em regiões áridas menos favorecidas. Abreu et al. (2004) estudaram a transesterificação de diversos óleos brasileiros (andiroba, babaçu, cumaru, dendê, pequi e soja) com uso de catalisadores complexos metálicos e diversos tipos de álcoois, obtendo rendimentos máximos de 37%.

Concernente ao processo, Ma et al. (1999) chamam a atenção para o fato de que dependendo do tipo de matéria-prima, o processo de transesterificação em presença de catalisador alcalino para ser realizado com rendimentos próximo a 100% não deve conter umidade na matéria-prima e usar álcool substancialmente anidro uma vez que a água favorece ao desenvolvimento da reação de saponificação. A formação de sabão consome o catalisador, logo, reduz a eficiência do processo, também causa o aumento da viscosidade, a formação de géis e a dificuldade em separar o biodiesel do glicerol. Ma et al., (1998) propuserem que uma biomassa que contivesse teor de AGL o menor possível, não superior a 0,5%, para que se possa realizar o processo usando catalisador básico.

A literatura reporta que a reação de transesterificação de óleos vegetais é extremamente sensível a temperatura. Entretanto, a reação é conduzida a temperatura próxima ao ponto de ebulição do metanol (60 – 70°C), a pressão atmosférica. Nessas condições de operação, faz-se necessário que o AGL seja removido do óleo através de refino ou pré-esterificação. Pré-tratamento não é necessário se a reação é realizada a alta pressão (9000 kPa) e alta temperatura (240°C) (FREEDMAN et al., 1984). A reação de transesterificação de TG é

uma reação de equilíbrio em que o excesso de álcool direciona a conversão dos TG a mono-ésteres (biodiesel) a quase 100%. Uma razão molar entre as concentrações de álcool e TG de 6:1, leva a uma conversão de mono-ésteres a faixa de 95-98 % (BARANWAL; SHARMA, 2005).

### 3.7 PARÂMETROS DE QUALIDADE DO BIODIESEL

#### 3.7.1 Teor de Ésteres

Trata-se de um parâmetro químico de extrema importância uma vez que responde pela pureza do biodiesel produzido. É por meio dessa medida que se avalia quantitativamente o teor de éster de um biodiesel que de acordo com a resolução ANP 45, não pode ser menor que 96,5%. Quimicamente ela fornece o quanto da conversão dos triglicerídeos para ésteres alquílicos, logo, um pequeno teor em ésteres indica baixo rendimento na reação de transesterificação. Isto implicaria na alteração de outras propriedades como viscosidade e densidade, provocando dificuldades na combustão e carbonização dos cilindros dos motores (SANTOS, 2010).

#### 3.7.2 Índice de Acidez

A presença de ácidos graxos livres é indesejável durante o processo de transesterificação alcalina devido a formação de sabões poder resultar na perda de rendimento do biodiesel e em maior dificuldade de separação das fases ao final do processo de formação. Assim, um dos principais desafios em utilizar o óleo residual de fritura para a produção de um biodiesel de qualidade é o seu o pré-tratamento (CHAI et al., 2014).

Segundo Chai et al. (2014), a transesterificação catalisada por ácido pode converter diretamente os ácidos graxos livres e óleo em biodiesel. No entanto, não é muito praticada pelos produtores de biodiesel, devido ao maior tempo de reação e apresentar inferior rendimento. Em vez disso, o processo de conversão em dois passos tem sido mais empregado: uma esterificação catalisada por um ácido de pré-tratamento para reduzir o teor de ácidos graxos livres seguido pela transesterificação tradicional catalisada por álcali.

### 3.7.3 Teor de água

De um modo geral nas Condições Normais de Temperatura e Pressão (CNTP), todos os materiais possuem um grau de higroscopicidade. Dependendo do seu teor, pode se ocasionar danos irreparáveis como por exemplo, nos alimentos. Com o conhecimento das propriedades da água e aplicando-se a química, sabe-se que ela pode inferir variadas alterações não só no meio reacional como também na formação de emulsões. Isto é latente no caso específico dos biodiesel. Sua interferência é tamanha na obtenção dos mesmos via transesterificação que ela se tornou um parâmetro de monitoramento desde a matéria prima até o armazenamento do produto acabado (OLIVEIRA, 2014). Ela pode provocar reações de oxidação, hidrólise e polimerização cujos produtos resultantes das mesmas são chamados compostos polares totais (CHRISTOF, 2006). Além disso, reage com os triglicerídeos, ácidos graxos livres e ésteres, conforme as reações apresentadas na Figura 3.5.

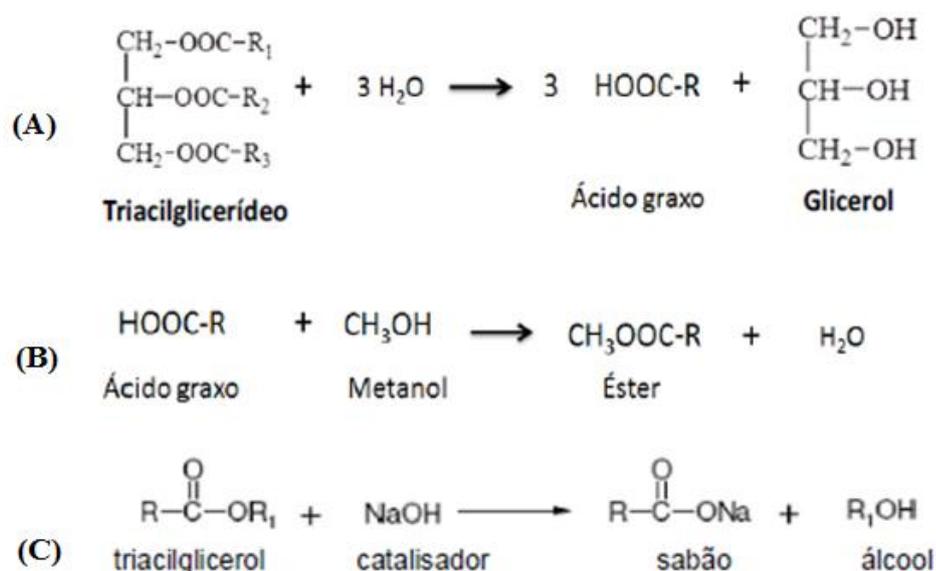


Figura 3.5 – Reações: (A) hidrólise dos triacilglicerídeos; (B) esterificação dos ácidos graxos livres e (C) saponificação.

### 3.7.4 Índice de Iodo

O material graxo usado na obtenção do biodiesel possui um número variado de insaturações que depende da origem do mesmo. Como estas, são facilmente atacadas por agentes oxidantes, torna o material graxo suscetível de deterioração tornando-se um problema.

Para se saber o teor dessas insaturações, faz-se uso do índice de iodo que segundo o IAL, é definido como o número de gramas de iodo absorvido por 100 gramas do óleo ou gordura. Isto mostra que quanto maior o índice de iodo, mais amplo é o grau de insaturações, implicando um alto risco na degradação do biodiesel, quer seja mediante oxidação térmica ou ataque de radicais livres (MOSER, 2009). Vale salientar, que o índice de iodo não leva em consideração só as posições das ligações duplas disponíveis para oxidação, por este motivo não reflete a melhor medida para estabilidade. Todavia, nos óleos de fritura representa um indicativo do seu estado em relação a oxidação térmica.

### 3.7.5 Índice de Peróxido

Embora conhecido como a medida de oxigênio reativo em termos de miliequivalentes de oxigênio em 1000 g da gordura, quimicamente este método determina todas as substâncias que oxidam o iodeto de potássio (FERNANDES, 2011). Logo, todos os peróxidos e similares provenientes da oxidação da matéria prima serão contabilizados nesta determinação. Partindo desta visão, pode-se afirmar que este índice está diretamente relacionado com a estabilidade à oxidação.

### 3.7.6 Viscosidade Cinemática

A alta viscosidade dos óleos vegetais foi o principal motivo de recuo para usá-los em motores diesel. Então, partiu-se para o uso dos óleos transesterificados cuja viscosidade é sempre inferior ao do óleo que o originou. Segundo Knothe (2005), a viscosidade cinemática é relacionada a viscosidade dinâmica, empregando a densidade como fator e, passou a ser incluída como um parâmetro de especificação nas normas técnicas relacionadas ao biodiesel.

A viscosidade dos B100 apresenta uma função direta com o comprimento e a saturação da cadeia (MORETTO; FETT, 1998). Essa relação direta também é válida para os álcoois, ou seja, quanto maior a cadeia do álcool utilizado na transesterificação, maior a viscosidade do B100, sendo os EEAG mais viscosos que os EMAG. As ramificações não influenciam na viscosidade. No entanto, a configuração das duplas ligações, cis ou trans, tem certa influência, sendo que a configuração trans leva a um B100 mais viscoso. O número de duplas ligações não interfere na viscosidade (KNOTHE, 2006). A viscosidade do B100 diminui com o aumento da temperatura, obedecendo a clássica relação linear entre o logaritmo da

viscosidade e o inverso da temperatura. A resolução ANP n° 45 estabelece que o valor para a viscosidade cinemática de um B100 deve ficar dentro da faixa de 3 a 6 cSt. A Tabela 3.12 apresenta os valores obtidos para a viscosidade cinemática a 40° C para B100 de origens diversas.

Tabela 3.12 – Viscosidade Cinemática a 40 °C do B100.

Fonte: Knothe (2006).

Biomassa	Viscosidade (cSt)
Mamona	13,75
Algodão	4,27
Oiticica	12,67
Dendê	6,40
Pinhão Manso	4,32
Sebo Bovino	5,67

### 3.7.7 Massa Específica

A ANP estabelece que o valor para a massa específica a 20° C de um B100 deve ficar dentro da faixa de 0,8500 a 0,9000 g.cm<sup>-3</sup>. A Tabela 3.13 apresenta os valores da massa específica obtidos para alguns biodiesel (metílicos) de diversas origens. Para o biodiesel, esta propriedade varia principalmente com a matéria prima que o originou, haja vista, os tipos e quantidades de ácidos graxos existentes em sua estrutura.

Tabela 3.13 – Massa específica a 20° C para Biodiesel.

B100	Massa específica (g.cm <sup>-3</sup> )
Mamona	0,9245
Algodão	0,8823
Babaçu	0,8865
Oiticica	0,9324
Dendê	0,8597
Piqui	0,8650
Pinhão Manso	0,8720
Sebo Bovino	0,8757

Fonte: Knothe (2006).

### 3.7.8 Enxofre Total

Sabe-se quimicamente que o enxofre quando em contato com o oxigênio atmosférico em condições satisfatórias reacionais de óxido-redução, converte-se facilmente em  $\text{SO}_2$  e  $\text{SO}_3$  formando com a umidade do ar ácido sulfúrico que atua negativamente nos tanques e motores dos carros bem como na fauna e flora existente. Por conseguinte, o enxofre tornou-se um dos principais problemas com a grande demanda do diesel, o que acarretou no mundo científico inúmeras pesquisas objetivando sua eliminação ou pelo menos sua diminuição. A constatação é a obrigação no Brasil diesel S5. Por outro lado, o biodiesel não produz praticamente nada de enxofre, reforçando a necessidade de produzi-lo e usá-lo cada vez mais com o intuito de evitar danos para veículos e o meio ambiente. De acordo com a ANP 45 o teor de enxofre máximo permitido é de  $10 \text{ mg.Kg}^{-1}$ .

### 3.7.9 Estabilidade à Oxidação

A estabilidade à oxidação refere-se a tendência de combustíveis para reagir com o oxigênio. A estabilidade do biodiesel depende da sua susceptibilidade a degradação por reações de oxidação que são altamente influenciadas pela composição de ésteres insaturados. Por outro lado, o processo de oxidação também provoca um aumento da acidez e uma diminuição do calor de combustão (MONTERO; STOYTCHIEVA, 2011).

A composição dos óleos e gorduras vegetais e animais os tornam vulneráveis aos processos oxidativos que se estendem ao biodiesel fabricado pelos mesmos. Isto se deve a presença de duplas ligações que facilitam a quebra homolítica das ligações C-H das posições alílicas existentes. Esta cisão acontece principalmente pelo ataque do oxigênio atmosférico que pode ser catalisada por íons metálicos, luz, temperatura, radiação ionizante (LIANG et al., 2006). Embora possua muitas vantagens importantes sobre óleo diesel de petróleo, o biodiesel é mais sensível a oxidação do que o diesel convencional devido a presença de ligações insaturadas nas moléculas presentes na matéria-prima que o originou (FU et al. 2014). O mecanismo de oxidação do biodiesel geralmente envolve dois tipos: auto-oxidação e foto-oxidação (YAAKOB et al., 2014).

Goto et al. (2010) avaliou a degradação dos ácidos graxos relacionando a condutividade com o tempo (Figura 3.6), onde pode ser observado que a estabilidade oxidativa do biodiesel aumenta com o grau de saturação das cadeias de ácidos graxos que as constitui. Outrossim, quanto as insaturações percebe-se que ao diminuir o número de duplas ligações ocorre um aumento do tempo de degradação que interfere nas propriedades do biodiesel.

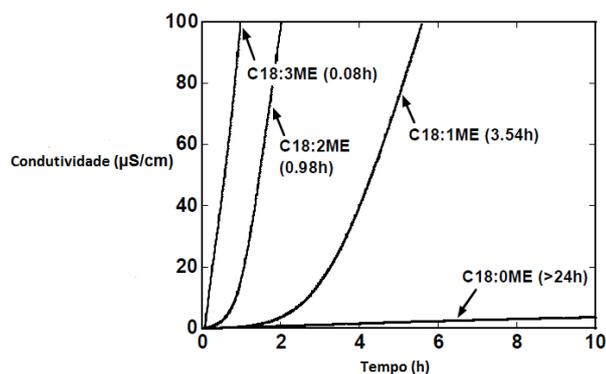


Figura 3.6 – Avaliação da degradação dos ácidos graxos através da condutividade em função do tempo. Fonte: Goto et al., (2010)

De acordo com Cristensen e McCormick (2014), na auto-oxidação, o mecanismo de oxidação de ésteres de ácidos graxos poli insaturados ocorre em três fases: a primeira é a fase lenta ou indução na qual o oxigênio é lentamente consumido. Embora haja a diminuição dos agentes antioxidantes presentes, nesta fase a composição química do combustível não é significativamente afetada, em razão dos radicais livres reagirem preferencialmente com antioxidantes em vez do biodiesel. A segunda é a fase exponencial ou de peroxidação, na qual o consumo de oxigênio e a formação de peróxido aumentam rapidamente. Nesta fase 80 – 90% de antioxidante é consumido e nesta fase a reação do oxigênio com o biodiesel já se inicia. Na fase três a taxa de degradação de peróxido supera a de formação. Durante esta fase ocorre um crescimento acentuado de ácidos e outros produtos de degradação. Portanto, a qualidade do combustível é fortemente afetada.

### 3.7.9.1 Antioxidantes

Pela etimologia da palavra, são espécies químicas cuja função é agir contrariamente aos radicais livres, logo, tratam-se de agentes redutores que impedem a oxidação, pois fornecem átomos de hidrogênio na forma radicalar, reagindo com os peróxidos evitando a formação de

outros substituintes nas cadeias carbônicas. A ANVISA define antioxidante como “Substância que retarda o aparecimento de alteração oxidativa no alimento” (BRASIL, 2016).

A revista on line Food Ingredients Brasil (2009), em seu dossiê, aborda dentre outros assuntos o mecanismo de ação dos antioxidantes (Figura 3.7).

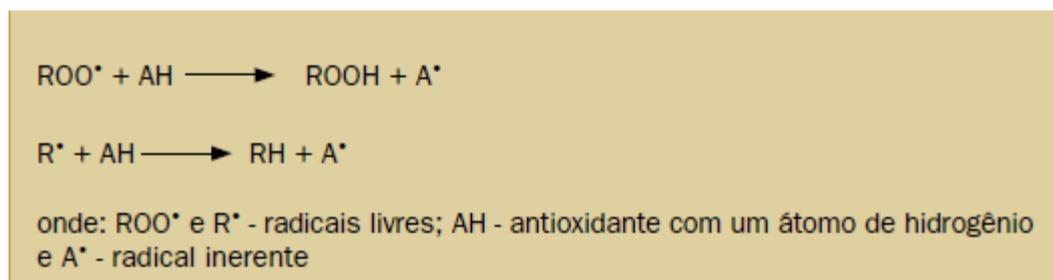


Figura 3.7 – Mecanismo de ação de antioxidantes primários.  
Fonte: Food Ingredients Brasil (2009)

De acordo com Rios (2004), utilizam-se antioxidantes com a finalidade de evitar ou retardar a degradação do biodiesel, impedindo a etapa inicial da auto-oxidação e a formação de substituintes livres, removendo-os do meio.

Ramalho e Jorge (2006) destacam que os tocoferóis, os ácidos fenólicos e os extratos de plantas como alecrim e sálvia são os antioxidantes naturais mais empregados. Oliveira et al, (2014), evidenciam que os antioxidantes sintéticos mais empregados na indústria alimentícia e na produção de biodiesel, são o butil-hidroxianisol (BHA), o terc-butilhidroquinona (TBHQ), o propilgalato (PG) e o 2,6-di-terc-butilhidroxitolueno (BHT), cujas estruturas fenólicas estão apresentadas na Figura 3.8.

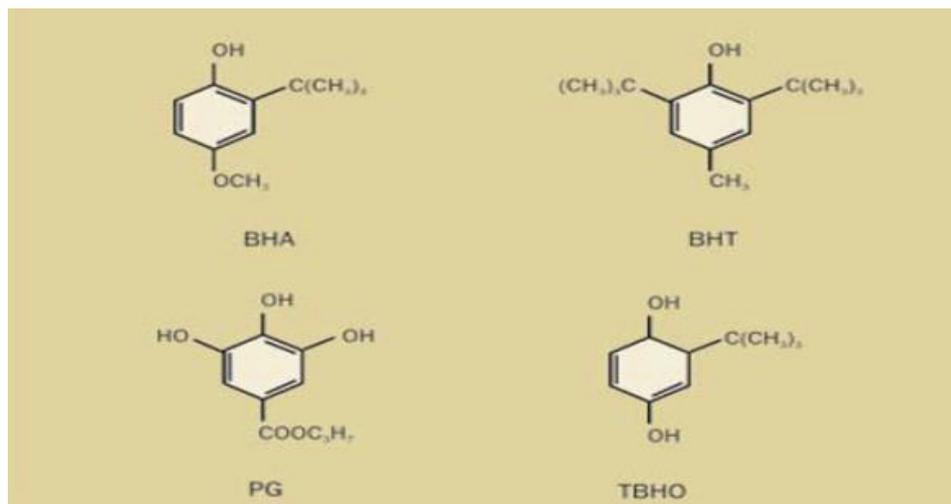


Figura 3.8 – Estruturas fenólicas dos antioxidantes sintéticos.  
Fonte: Food Ingredients Brasil (2009)

### 3.8 COMPORTAMENTO REOLÓGICO DO BIODIESEL

A viscosidade dinâmica ( $\mu$ ) é uma medida da resistência interna de um fluido à taxa de deformação ( $\dot{\gamma}$ ) ou ao escoamento. Depende da temperatura (T), pressão (P) e composição do fluido (CF) sendo, todavia, independente da taxa de deformação. É definida de acordo com a Lei de Newton para a viscosidade que estabelece (Bird et al., 1960):

$$\tau \propto \dot{\gamma} \quad \rightarrow \quad \tau = \mu \dot{\gamma} \quad (3-6)$$

$$\mu = \tau (\dot{\gamma})^{-1} \quad \rightarrow \quad \mu = \frac{d\tau}{d\dot{\gamma}} = C \quad (3-7)$$

sendo:  $\tau$  : Tensão de cisalhamento; C: constante para determinada condição de T, P e CF.

O Comportamento Reológico (CR) de um material representa a resposta mecânica deste quando submetido a uma tensão de cisalhamento ( $\tau$ ). Fluidos simples como água, álcool, glicerina e outros apresentam a clássica resposta newtoniana – a tensão de cisalhamento apresenta relação linear com taxa de deformação ( $\dot{\gamma}$ ), passando pela origem. Fluidos que apresentam tal comportamento são chamados de Fluidos Newtonianos (FN). Aqueles fluidos que apresentam comportamentos distintos são conhecidos como Fluidos Não-Newtonianos (FNN). Podem ser independentes do tempo (FNNIT) e dependentes do tempo (FNNDT). Os FNNIT são classificados em pseudo-plásticos e dilatantes.

O CR de um material pode ser distinto daquele previsto pela Equação 3-6, surgindo, então, a classificação: a) Fluidos Newtonianos (FN):  $\mu = f(T, P, CF)$ ; b) Fluidos Não-

Newtonianos (FNN):  $\mu = f(\tau, \dot{\gamma}, t, T, P, CF)$ , onde: t = tempo. Modelos fenômenológicos descrevem o CR de um fluido, ex.: a) FN: Equação 3-6; b) FNN da Potência: Modelo de Ostwald-de Waele (Equação 7).

$$\tau = k (\dot{\gamma})^n \quad (3-8)$$

Sendo: k: Índice da consistência; n: índice de comportamento (n < 1: Fluido Pseudoplástico; n > 1: Fluido dilatante; n = 1: FN).

A viscosidade aparente,  $\eta_a = \tau (\dot{\gamma})^{-1}$ , representa a viscosidade absoluta de um FNN a uma determinada taxa de deformação. Para um FN e FNN da Potência tem-se:

$$\text{a) FN:} \quad \eta_a = \mu = k \quad \text{constante para } \forall \dot{\gamma} \quad (3-9)$$

$$\text{b) FNNIT da Potência} \quad \eta_a = \mu (\tau, \dot{\gamma}) = k (\dot{\gamma})^{n-1} \quad (3-10)$$

A viscosidade absoluta de um líquido puro, a temperaturas abaixo do seu ponto de ebulição e a baixas pressões, varia de forma irrelevante com a pressão, porém, exponencialmente com o recíproco da temperatura segundo Modelo de Andrade:

$$\mu = a_1 \exp\left(\frac{a_2}{T}\right) \quad (3-11)$$

onde:  $a_1$  e  $a_2$  são os coeficientes de modelo para serem estimados.

A viscosidade absoluta de uma solução ideal de líquidos pode ser predita pelo Modelo de Arrhenius.

$$\mu_{sol}^{id} = \exp \left( \sum_{i=1}^n x_i \ln \mu_i \right) \quad (3-12)$$

sendo:  $i$ : componente;  $n$ : número de componentes;  $x$  fração volumétrica, molar ou mássica.

A investigação do CR de um biodiesel é de extrema importância uma vez que este dita os padrões e os problemas de escoamento deste combustível nos motores. Aumentos significativos na viscosidade dinâmica de um biodiesel devido ao abaixamento da temperatura podem ser acompanhados pela transição do CR deste combustível de FN para o de FNN, o que afeta as PEF deste. O CR de um combustível depende do teor (e tipo) de ácidos graxos saturados de cadeias longas presentes nas várias matérias-primas usadas na produção deste combustível, pois estes ácidos apresentam  $PN \geq 0^\circ \text{ C}$  (KNOTHE et al., 2006). As propriedades de escoamento a frio (PEF) de um biodiesel podem ser melhoradas para facilitar a sua bombeabilidade em períodos de baixas temperaturas por meio de várias técnicas, entre elas as: a) Formulação de misturas biodiesel/diesel mineral; b) Tratamento do biodiesel com aditivos CFI tradicionalmente desenvolvidos para o diesel mineral. (Os aditivos melhoradores do escoamento a frio podem atuar como Depressores de PF (DPF) ou como Modificadores da Cristalização Parafínica (MCP) – estes são depressores de ambos PF e CFPP). Os aditivos CFI desenvolvidos para melhorar as PEF do diesel mineral têm demonstrado a habilidade de diminuir o PF dos biodiesel e de suas misturas com o diesel (KNOTHE et al., 2006).

Foi realizado um estudo do comportamento reológico para o B100 etílico de babaçu na temperatura de  $25^\circ \text{ C}$  e na temperatura do PN ( $15^\circ \text{ C}$ ) (SANTOS et al., 2008). Os comportamentos reológicos observados foram de: a) FN, viscosidade: mPa.s ( $25^\circ \text{ C}$ , Figura 3.9a); b) FNNIT – pseudo-plástico, índice de escoamento: 0,734 ( $15^\circ \text{ C}$ , Figura 3.9b e Figura 3.9c).

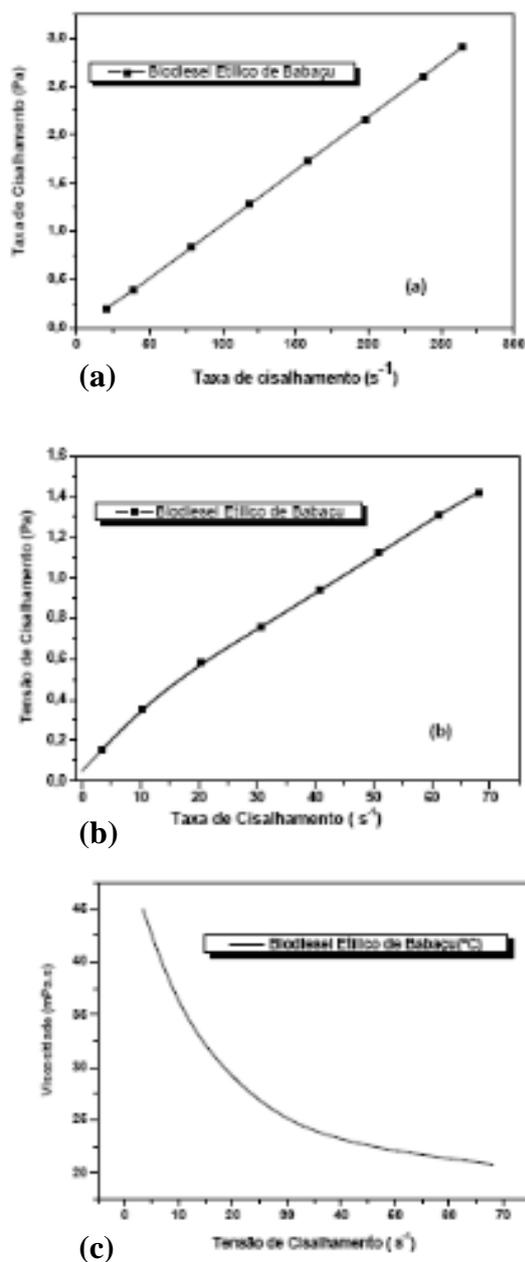


Figura 3.9 – Curvas de Fluxo a 25° C (a); Curvas de fluxo (b) e viscosidade a 15° C (c) para B100 de Babaçu.

Fonte: Santos *et al.*, (2008)

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 LOCAL DE EXECUÇÃO

O presente trabalho foi realizado nos seguintes laboratórios conforme suas especificidades:

- LAMSA (Laboratório de Análises Mineraias, Solos e Água – UFPE)
- LREO-(Laboratório de Reologia – Departamento de Engenharia Química – UFPE)
- LAC (Laboratório de Análises de Combustíveis – UFPE)
- LABORATÓRIO DE BIOCOMBUSTÍVEIS (POLI – UPE)
- CENTRAL ANALÍTICA (UFPE)
- CETENE (Centro de Tecnologias do Nordeste)
- DEN (Departamento de Energia Nuclear – UFPE)

## 4.2 MATERIAIS

A mistura de biomassa utilizada na produção de B100 foi composta por gordura residual de restaurante (GRR) e óleo de algodão refinado (OAR). A GRR (10 L) foi gentilmente cedida por uma lanchonete do tipo fast food (franquia internacional) e o OAR (11 L) foi adquirido em um supermercado, sendo ambos os estabelecimentos localizados na cidade do Recife (PE.). A GRR filtrada e o OAR foram mantidas em bombonas de plástico que em seguida foram acondicionadas fora do alcance da luz ambiente.

## 4.3 REAGENTES

Os reagentes utilizados nesta pesquisa foram em maioria de grau P.A.: Ácido clorídrico (*Vetec*); Ácido sulfúrico (*Vetec*); Álcool etílico anidro (*Dinâmica*); Álcool metílico (*Neon*); Amido solúvel (*Synth*); Cloreto de amônio (*F. Maia*); Cloreto de sódio (*F. Maia*); Éter etílico (*F. Maia*); Fenolftaleína (*F. Maia*); n-Hexano (*Synth*); Hidróxido de potássio (*F. Maia*); Hidróxido de sódio (*Química Moderna*); Iodeto de potássio (*Synth*); Iodo (*Synth*); Reagente de Wijs (*Synth*); Sulfato de sódio anidro (*F. Maia*); Tetracloreto de carbono (*Chemis*); Tiosulfato de sódio (*Synth*). Outros, porém possuíam grau de pureza superior a 97% (Heptadecanoato de metila (*Sigma Aldrich*); Miristato de metila (*Sigma Aldrich*); Tetracosanoato de metila (*Sigma Aldrich*) e n-heptano (*Synth*). Todas as soluções utilizadas neste estudo foram preparadas com água destilada.

## 4.4 MÉTODOS

Por se tratar de uma pesquisa que envolve misturas de biomassas distintas com proporções diferentes, foi necessário a realização de um estudo preliminar com intuito de se obter as melhores condições reacionais e técnicas para obtenção do biodiesel, que será descrito em etapas.

#### **4.4.1 Caracterização da Biomassa Lipídica**

##### *4.4.1.1 Composição Química*

Para determinar a composição química da biomassa foi aplicada a técnica de cromatografia gasosa GCMS, onde foram analisados o teor de ésteres de ácidos graxos (concentração relativa) Norma EN 14103/2003 regulamentada pela ANP.

Os ensaios foram realizados em equipamento GCMS da marca GC-FID analítico (Agilent Technology 7890); Coluna DB-5ms (30 m comprimento × 250 µm diâmetro × 0.25 µm); Vazão He (1 cm<sup>3</sup>/minuto); Temperatura inicial forno (150 °C); Rampas 150 °C por 4 minutos, rampa de 4°C/minutos até 280 °C, mantendo por 5 minutos; Temperatura Injetor (300°C); Volume injeção (1 µL); Divisor (100:1); Vazão Ar (400 cm<sup>3</sup>/minutos); Vazão: N<sub>2</sub> (25 cm<sup>3</sup>/minuto); Vazão: H<sub>2</sub> (30 cm<sup>3</sup>/minuto); Detector tipo FID com temperatura (300°C).

##### *4.4.1.2 Índice de Acidez*

O índice de acidez (IA) dos óleos corresponde a quantidade (mg) de base (KOH ou NaOH) necessária para neutralizar os ácidos graxos livres presentes em cada grama de amostra. Para determinar o índice de acidez foi aplicada uma metodologia adaptada do Instituto Adolfo Lutz. Cerca de 2 g da amostra foi pesada com precisão de 0,001 g em Erlenmeyer em balança analítica (*Sartorius*, modelo BL120S). Foram adicionados 25 mL de uma solução neutralizada de éter etílico:álcool etílico (2:1) em presença de fenolftaleína (solução em etanol a 1% m/v) homogeneizando até total dissolução da amostra. O material foi titulado com hidróxido de sódio 0,1 mol.L<sup>-1</sup> Ao final da titulação, foi anotado o volume de solução gasto, o qual empregou-se para o cálculo do índice de acidez (IA), conforme Equação (4-1):

$$IA = \frac{V.F.5,61}{p} \quad (4-1)$$

Em que: 5,61 corresponde ao equivalente grama do KOH; V é o volume gasto de solução titulante (em mL); F é o fator de correção da solução titulante e p é o número de gramas da amostra empregada no ensaio (g).

#### 4.4.1.3 Teor de Umidade pelo Método de Karl Fischer

O método consiste na titulação de uma amostra diluída em metanol, com o reagente Karl Fischer, que é uma solução contendo iodo, dióxido de enxofre e uma amina. Com a presença de água, o iodo assim como o dióxido de enxofre são consumidos rapidamente. Dessa forma, a sua medição pode ser realizada e relacionada com o teor de água na amostra analisada. O ponto final da titulação pode ser detectado visualmente pela mudança de cor provocada pelo iodo. A análise para determinação do teor de umidade do óleo de algodão foi realizada em conformidade com as normas ASTM D 6304 e NBR 11348 utilizando um titulador Karl Fisher (KF *Coulometer Metrohm*, modelo coulômetro 831).

#### 4.4.1.4 Massa Específica

Utilizou-se para tal determinação um densímetro de bancada (Anton Paar, modelo DMA 4500), de acordo com as normas da *American Society for Testing and Materials* (ASTM D 4052) e Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT NBR 14065). Os ensaios foram realizados nas temperaturas de 20°C, 27°C e 35°C.

#### 4.4.1.5 Viscosidade Cinemática

A viscosidade cinemática foi determinada a partir dos dados da viscosidade dinâmica (reometria) e da massa específica dos materiais. Essas análises foram realizadas em conformidade com as normas ASTM D445 e ABNT NBR 10441 utilizando um viscosímetro (*Cannon-Fensker* e um banho Koehler, modelo K23800). A viscosidade cinemática ( $\nu$ ,  $\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) é dada pela relação entre a viscosidade dinâmica ( $\mu$ ,  $\text{g} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) e a massa específica ( $\rho$ ,  $\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$ ), de acordo com a Equação (4-2) (valores medidos nas temperaturas de 20°C e 40°C).

$$v = \frac{\mu}{\rho} \quad (4-2)$$

#### 4.4.2 Preparação das Misturas de Biomassa

A literatura apregoa que a obtenção de biodiesel a partir de biomassa cuja acidez ultrapasse  $3 \text{ mgKOH.g}^{-1}$  deverá ocorrer em dois estágios (VAN GREPEN *et al.* 2004). Fundamentado nesta proposição foram produzidas cinco misturas de biomassas nas seguintes proporções MB<sub>05:95</sub>; MB<sub>10:90</sub>; MB<sub>20:80</sub>; MB<sub>30:70</sub>; MB<sub>40:60</sub>. Onde MB= mistura de biomassas e o índice a proporção aplicada de GRR e OAR, respectivamente.

#### 4.4.3 Caracterização das misturas de biomassa

As misturas foram caracterizadas seguindo a metodologia aplicada a caracterização das biomassas descritas anteriormente.

#### 4.4.4 Estudo Preliminar

Nesta etapa além da transesterificação da biomassa lipídica tomada como padrão, foram realizados ensaios para avaliação das melhores condições de lavagem e secagem fundamentados em SILVA (2011).

##### 4.4.4.1 Biodiesel a partir de Óleo Refinado

A produção do biodiesel oriundo do OAR teve como referencial experimental os estudos de MELO (2007). As condições escolhidas aplicadas a transesterificação foram: temperatura (40°C); razão molar álcool:óleo (6:1); percentual mássico de catalisador em relação a massa de óleo (0,7%); agitação (640 rpm). A reação de transesterificação transcorreu em reator encamisado de vidro (500 cm<sup>3</sup>), agitado mecanicamente (agitador de Marca Fisaton, modelo 710), sendo a temperatura do sistema controlada por meio de um banho termostático (marca TECNAL, modelo TE-2005). O reator foi operado em batelada (volume útil: 250 cm<sup>3</sup>). Sistema está apresentado na Figura 4.1.



Figura 4.1 – Aparato experimental utilizado na transesterificação.

Durante o processo de obtenção do biodiesel foram avaliadas as técnicas de lavagem e secagem a fim de constatar as melhores condições que seriam aplicadas quando da produção do biodiesel a partir das misturas. Foi levado em consideração o número de lavagens a frio (6 e 10); equipamentos de secagem (estufa e chapa) e tempo de secagem (30 e 60 minutos).

#### 4.4.4.2 *Caracterização do Biodiesel produzido a partir do Óleo Refinado*

Os ensaios de caracterização aplicados ao estudo preliminar de obtenção do biodiesel a partir do OAR se limitaram ao teor de éster (%) e teor de água (Karl Fisher) de acordo com métodos previamente aplicados a caracterização da biomassa.

#### 4.4.4.3 *Biodiesel a partir das Misturas*

O biodiesel foi produzido seguindo as mesmas condições reacionais e técnicas aplicadas ao biodiesel do óleo refinado.

#### 4.4.4.4 *Caracterização do Biodiesel a partir das Misturas*

O procedimento utilizado para caracterizar o biodiesel obtido das misturas foi o mesmo aplicado ao biodiesel obtido do óleo refinado.

### 4.4.5 **Avaliação das Condições de Trabalho**

O planejamento fatorial  $2^4$  (Tabela 4.1) foi realizado para avaliar as influências das variáveis, temperatura, percentual mássico de catalisador, razão molar (álcool: óleo) e agitação. Os ensaios foram realizados em ordem aleatória e em triplicata no ponto central para garantir a reprodutibilidade dos dados experimentais, totalizando 19 experimentos. A resposta utilizada para determinar a eficiência do processo foi o percentual de conversão em ésteres totais.

Tabela 4.1 – Níveis dos fatores do planejamento fatorial  $2^4$ .

FATORES	NÍVEIS		
	(+1)	(0)	(-1)
Temperatura (°C)	50	45	40
Razão molar (A:O)	9:1	7,5:1	6:1
Massa de Catalisador (%)	0,9	0,8	0,7
Agitação (rpm)	658	536	414

Os cálculos dos efeitos dos fatores e as interações entre eles com os seus respectivos erros padrão foram realizados segundo Barros Neto; Scarminio; Bruns (2007), com auxílio do programa *Statistica 7.0*.

#### 4.4.6 Produção do Biodiesel das Misturas a partir das Melhor Condição obtida no Planejamento Fatorial

De acordo com a avaliação do estudo estatístico (Planejamento Fatorial  $2^4$ ) foi aplicado à produção do biodiesel das misturas MB<sub>05:95</sub>; MB<sub>10:90</sub>; MB<sub>20:80</sub>; MB<sub>30:70</sub>; MB<sub>40:60</sub> as condições de RM (álcool: óleo); wtcat%; T°C e agitação em que a variável dependente (teor de éster) alcançou o valor máximo na MB<sub>40:60</sub>. O tempo de execução dos experimentos permaneceu fixado em 1h para todos os ensaios.

##### 4.4.6.1 Caracterização do Biodiesel produzido a partir das Misturas em Condição ótima

Os ensaios de caracterização foram realizados de acordo com as normas aplicadas ao estudo preliminar, quais sejam; Índice de acidez; Teor de Éster; Teor de água (Karl Fischer), Viscosidade a 40°C; Massa Específica de 20 – 80°C (reômetro); Índice de Peróxido; Estabilidade à Oxidação 110° min; Enxofre Total, Índice de Iodo.

#### 4.4.6.2 Estabilidade Oxidativa

Para a avaliação da estabilidade oxidativa durante o período de armazenamento, foram utilizados dois agentes antioxidantes; um natural (óleo essencial de Alecrim da Marca All Chemistry- Lote ALL059866 – Val 29/10/2017), e sintético (BHT – Butil hidroxi tolueno da Marca Codossal Química – Lote 0215), adicionados nas seguintes concentrações 0 ppm; 1000 ppm; 2000 ppm e 3000 ppm. A norma aplicada para este ensaio foi a EN14112. O aparelho utilizado para execução dos ensaios foi o Rancimat (Marca Metrohm – modelo 873).

#### 4.4.6.3 Caracterização Reológica dos Biodiesel

O comportamento reológico (CR) dos B100 produzidos foi obtido associando-se dados oriundos da reometria (SCHRAMM, 2006) e ajuste do modelo de fluidos da potência ou modelo de Ostwald-de-Waele (BIRD *et al.*, 1960). Utilizou-se reômetro do tipo Searle, Marca *Brookfield*, modelo R/S - SST2000 (Figura 4.2), com temperatura controlada pelo banho ultra-termostatizado, Marca *Lauda*, modelo RE206, acoplado em série a este equipamento. O fluido térmico utilizado foi uma solução aquosa de etileno glicol (30% v/v). Os ensaios reométricos foram realizados com controle da tensão de cisalhamento (CSS), tendo esta variado na faixa de 0,70-7,20 Pa, gerando taxa de deformação de 88,00s<sup>-1</sup> a 999,99s<sup>-1</sup>.

O *spindles double gap* foi o adequado para a faixa de viscosidade dos fluidos na faixa de temperatura investigada (10-80° C). O ajuste do modelo de fluido da potência aos dados reométrico foi implementado no Software OriginPro7.0. Modelo foi validado para dado de viscosidade cinemática dos B100 obtida a 40° C.

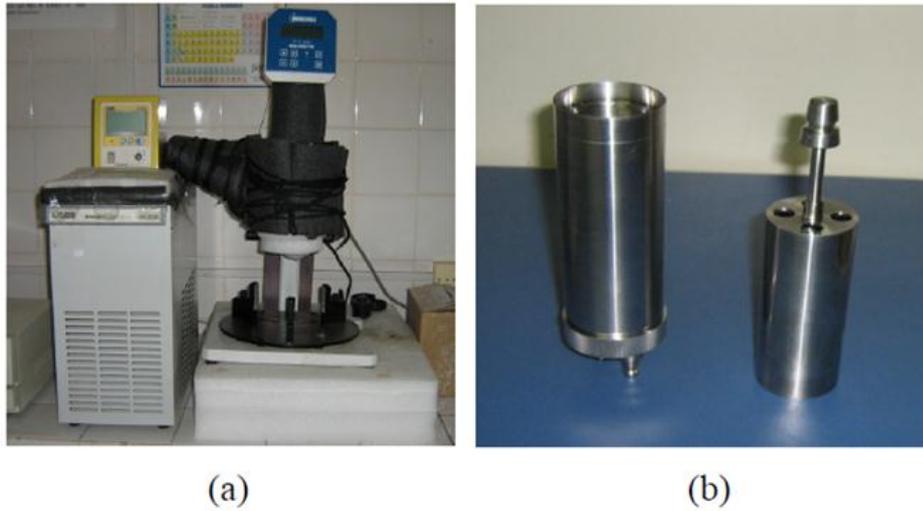


Figura 4.2- a) Reômetro, b) Porta amostra e *Spindle double gap*  
(adaptado de Cavalcanti, 2013)

O comportamento reológico das blendas em estudo foram caracterizada através *Spindle double gap* em uma faixa de temperatura que variou de 10 a 80°C. Os ensaios reométricos foram realizados com controle de taxa deformação, CSR . A taxa de deformação variou de 102 a 103 s<sup>-1</sup>.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As características das matérias-primas, misturas e dos biodiesel produzidos neste trabalho foram analisadas de acordo com a legislação vigente pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), através da Resolução N°45 de 2014 (Anexo 5). Os procedimentos analíticos para avaliação do biodiesel foram feitas mediante a aplicação das normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), das normas internacionais da "American Society for Testing and Materials" (ASTM), da "International Organization for Standardization" (ISO) e do "Comité Européen de Normalisation" (CEN).

## 5.1 CARACTERIZAÇÃO DA BIOMASSA

Qualquer que seja o processo químico é de extrema importância informações sobre a matéria-prima, pois as mesmas auxiliam na previsão de possíveis ajustes e na compreensão do comportamento do processo durante todas as etapas.

### 5.1.1 Composição Química

Os ácidos graxos que compõem as biomassas em estudo estão dispostos na Tabela 5.1. O grau de saturação pode ser avaliado de acordo com o tipo de ácido constituinte na composição.

Tabela 5.1 – Composição centesimal dos ésteres presentes no OAR (g.(100 g)<sup>-1</sup>).

Componente	Ácido graxo de origem	Composição (%) deste trabalho	Melo (2014)	ANVISA (1999)
C12:0	Ácido Láurico	ND	ND	< 0,1
C14:0	Ácido Mirístico	0,80	1,06	0,40 – 2,00
C16:0	Ácido Palmítico	23,2	20,1	17,0 – 31,0
C16:1	Ácido Palmitoleico	ND	0,67	0,50 – 2,00
C18:0	Ácido Esteárico	2,20	4,91	0,50 – 2,00
C18:1	Ácido Oleico	17,3	19,5	13,0 – 44,0
C18:2	Ácido Linoleico	53,5	54,8	33,0 – 59,0
C18:3	Ácido Linolênico	3,0	ND	0,10 – 2,10
C20:0	Ácido Araquídico	ND	ND	< 0,70
C22:0	Ácido Behênico	ND	ND	< 0,50
C24:0	Ácido Lignocérico	ND	ND	< 0,50

ND (não detectado); LD (0,01%) e LQ (0,05%)

Tabela 5.2 – Composição centesimal dos ésteres presentes no GGR (g.(100g)<sup>-1</sup>).

Componente	Ácido Graxo de origem	Composição (%) deste trabalho	Predojevic (2008)	Corsini <i>et al</i> (2008)
C12:0	Ácido Láurico	1,00	ND	ND
C14:0	Ácido Mirístico	0,70	1,00	0,76
C16:0	Ácido Palmítico	20,2	30,7	24,6
C16:1	Ácido Palmitoleico	ND	0,60	0,47
C18:0	Ácido Esteárico	4,70	5,70	2,74
C18:1	Ácido Oleico	27,0	40,5	16,2
C18:2	Ácido Linoleico	43,0	19,1	51,9
C18:3	Ácido Linolênico	3,50	0,20	0,12
C20:0	Ácido Araquídico	ND	0,60	0,28
C22:0	Ácido Behênico	ND	0,30	0,13
C24:0	Ácido Lignocérico	ND	0,40	0,09

Observou-se que a quantidade de componentes insaturados das matérias-primas analisadas (óleo de fritura e óleo de algodão refinado) possuem valores próximos entre si, em torno de 74% (somatório) em média. O mesmo comportamento pode ser observado para os componentes saturados cujos valores permeiam aproximadamente 26% em média. Isso revela a necessidade de um controle rígido em termos de armazenamento desde a matéria-prima até o produto acabado a fim de minimizar os efeitos de degradação. Vale ressaltar que os ésteres formados derivados dos ácidos graxos continuam com o mesmo grupo de ligações advindas das matérias primas. A composição química do óleo de algodão refinado avaliado está em conformidade com a ANVISA (1999), com exceção do ácido linolênico que dentre os demais é o mais susceptível à degradação por possuir em sua estrutura três insaturações. Além disso, ao se comparar o teor deste ácido encontrado no óleo de fritura com os dados reportados pela literatura Predojevic (2008); Dias et al. (2008); Leung e Guo (2006), 0,2; 0,6 e 0,85 respectivamente, constata-se uma diferença acentuada. Os valores apresentados para a composição do óleo de fritura, encontram-se em consonância com os relatados por Corsini et al. (2008) que utilizaram óleo de fritura a partir de óleo de algodão refinado.

### 5.1.2 Índice de Acidez

Os resultados de índice de acidez das biomassas precursoras das misturas encontram-se na Tabela 5.3.

Tabela 5.3 – Índice de acidez das biomassas.

Biomassa Lipídica	Índice de Acidez (mgKOH.g <sup>-1</sup> )
OAR	0,20
GRR	13,4

Os valores de índice de acidez reportados na Tabela 5.3 revelam que o óleo de algodão se encontra dentro dos parâmetros preconizados pela ANVISA (1999) que é  $\leq 0,6$  mgKOH.g<sup>-1</sup>. Quanto ao óleo de fritura, sabe-se que este parâmetro depende principalmente de fatores exógenos aplicados a esta matéria prima, tais como; umidade, temperatura e tempo de fritura. Isso pode ser constatado ao se avaliar os resultados citados por Weine (2013), que obteve 0,83 mgKOH.g<sup>-1</sup>, Cao et al. (2008) cuja acidez encontrada foi de 4,34mg KOH.g<sup>-1</sup> em contraste aos de Silva (2011) que evidenciou uma acidez em 9,5 mgKOH.g<sup>-1</sup>, resultados estes inferiores aos 13,41 mgKOH.g<sup>-1</sup> encontrados neste estudo.

### 5.1.3 Teor de Água pelo Método de Karl Fischer

Os valores encontrados na avaliação do teor de água estão expressos na Tabela 5.4. Diante da discussão deste trabalho sobre a presença da água nos óleos e gorduras vegetais e animais, é preocupante a constatação dos valores obtidos para as matérias primas observados. Isto deriva do que a presença de água pode acarretar no processo de obtenção do biodiesel, mesmo que em misturas com proporções diferentes, pois, em qualquer quantidade, diante das suas características físico-químicas ela pode promover diversos eventos que podem imputar impactos negativos durante o processo de fabricação, bem como na qualidade do produto final. Dentre estes, destacam-se: Hidrólise de triglicerídeos; Rancificação hidrolítica enzimática com a enzima lipase; Aumento de acidez livre, etc.

Tabela 5.4 – Teor de água pelo método de Karl Fischer.

Biomassa Lipídica	Teor de água (mg.Kg <sup>-1</sup> )
OAR	873,2
GGR	1909

#### 5.1.4 Massa Específica

Os valores de massa específica estão apresentados na Tabela 5.5. Pode-se verificar que ao aumentar a temperatura os valores decrescem sutilmente para ambas biomassas. Para o óleo de fritura observam-se resultados próximos aos encontrados na literatura: Weine (2013), que obteve 0,92212 e Silva (2011) 0,92340. Já para o óleo de algodão refinado, Santos, (2010), obteve 0,9193 aproximando-se aos valores obtidos neste trabalho para a temperatura de 35°C.

Tabela 5.5 – Massa específica das biomassas lipídicas

Temperatura (°C)	Massa específica (g.cm <sup>-3</sup> )	
	OAR	GRR
20	0,91950	0,92943
	0,91952	0,92943
27	0,91551	0,92500
	0,91550	0,92501
35	0,90941	0,91868
	0,90941	0,91978

#### 5.1.5 Viscosidade Cinemática

Os resultados referentes a viscosidade cinemática das biomassas precursoras das misturas estão apresentados na Tabela 5.6.

Tabela 5.6 – Viscosidade cinemática.

Temperatura (°C)	Viscosidade cinemática a 40°C (mm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	
	OAR	GRR
40	35,2	58,6

O valor encontrado nesta pesquisa para o óleo de algodão, encontra-se em consonância com o resultado de Ferreira (2009), que foi de  $35,35 \text{ mm}^2\text{s}^{-1}$  e um pouco acima do valor de Brock et al. (2008), de  $33,40 \text{ mm}^2\text{s}^{-1}$ . Todavia, com relação ao valor do óleo de fritura observado de  $58,6 \text{ mm}^2\text{s}^{-1}$  nota-se uma grande redução pois conforme Choe e Min (2007), estudos indicam que a fritura promove alterações físicas como a mudança de cor, viscosidade e calor específico. Outrossim, sabe-se que o comprimento e a saturação da cadeia têm relação direta com a viscosidade (MORETTO; FETT, 1998). Adianta-se que este valor já é um complicador para a obtenção de biodiesel usando este óleo como matéria prima, ressaltando-se que o objeto desta pesquisa é a obtenção de biodiesel a partir das misturas de óleo de fritura e de óleo de algodão refinado em proporções diversas.

### 5.1.6 Índice de Peróxido

Os resultados do índice de peróxido encontrados para as biomassas precursoras das misturas, encontram-se na Tabela 5.7.

Tabela 5.7 – Índice de peróxido.

Biomassa Lipídica	Índice de Peróxido [Meq.(1000g <sup>-1</sup> )]
OAR	7,85
GRR	25,4

De acordo com os resultados, o óleo de algodão (refinado), apresenta valores em conformidade com a RDC 270 da ANVISA (máx =  $10 \text{ Meq.1000g}^{-1}$ ). Já o óleo de fritura apresenta valor de índice de peróxido aproximadamente 3 vezes superior ao encontrado no óleo refinado. Ao avaliar o índice de peróxido, Weine (2013) e Silva (2011), encontraram, respectivamente valores de 37 e  $14 \text{ Meq.1000g}^{-1}$  em óleo residual de fritura.

## 5.2 CARACTERIZAÇÃO DAS MISTURAS

O mote deste trabalho de pesquisa aponta a necessidade de se valer de misturas em proporções diversas a partir de biomassas de baixo custo (óleo refinado de algodão : óleo residual de fritura) a fim de viabilizar a produção de biodiesel em um único estágio, através da transesterificação alcalina usualmente empregada na indústria. As características organolépticas de tais misturas podem ser apreciadas na Figura 5.1



Figura 5.1 – Características organolépticas das biomassas.

Fonte: Autor, 2016

Visualmente percebe-se que a intensidade da cor varia de amarelo citrino a castanho escuro, isso pode ser comprovado pelas alterações promovidas pela fritura durante o processo de cocção de alimentos já evidenciado por Choe e Min (2007).

### 5.2.1 Composição Química

A composição química das misturas expressa no quantitativo dos teores de ácidos graxos presentes na biomassa precursora estão apresentados na Tabela 5.8.

Tabela 5.8 – Composição química das misturas de biomassas.

Biomassa Lipídica	Ácido láurico (C12:0)	Ácido mirístico (C14:0)	Ácido palmítico (C16:0)	Ácido palmitoleico (C16:1)	Ácido esteárico (C18:0)	Ácido oleico (C18:1)	Ácido linoleico (C18:2)	Ácido linolênico (C18:3)	TOTAL
MB <sub>40:60</sub>	0,0	0,6	22,2	0,0	3,1	20,8	50,2	3,1	100,0
MB <sub>30:70</sub>	0,3	0,8	22,9	0,0	3,1	19,9	50,4	2,6	100,0
MB <sub>20:80</sub>	0,2	0,8	22,9	0,0	2,7	18,8	51,4	3,2	100,0
MB <sub>10:90</sub>	0,0	0,7	22,9	0,2	2,6	18,0	52,3	3,3	100,0
MB <sub>05:95</sub>	0,0	0,7	23,2	0,2	2,3	17,6	52,8	3,2	100,0

A composição química das biomassas que formam a mistura binária foi discutida no item 5.1.1, onde foi realizado um comparativo entre os teores de ácidos graxos existentes nas biomassa citadas. Percebe-se que existe uma correlação matemática da fração mássica entre os componentes da misturas binárias.

### 5.2.2 Índice de Acidez

O teor de ácidos graxos livres expressos na forma de índice de acidez das misturas de biomassas encontram-se expressos na Tabela 5.9.

Tabela 5.9 – Índice de acidez das misturas de biomassas.

Misturas de biomassa	Índice de Acidez (mg.KOH.g <sup>-1</sup> )
MB <sub>40:60</sub>	6,09
MB <sub>30:70</sub>	4,52
MB <sub>20:80</sub>	2,77
MB <sub>10:90</sub>	2,19
MB <sub>05:95</sub>	0,82

Evidencia-se que quanto maior a presença de óleo residual de fritura na mistura, maior é o índice de acidez. Isto remete ao quantitativo da acidez das biomassas precursoras das misturas que contribuem nas proporções especificadas.

### 5.2.3 Teor de Umidade das Misturas de Biomassa pelo Método Karl Fischer

Os teores de água encontrados nas misturas pelo método de Karl Fischer estão disponíveis na Tabela 5.10.

Tabela 5.10 – Teor de umidade das misturas de biomassa pelo método de Karl Fischer.

Misturas de biomassa	Teor de água (mg/Kg)
MB <sub>40:60</sub>	1424
MB <sub>30:70</sub>	1269
MB <sub>20:80</sub>	1109
MB <sub>10:90</sub>	955,0
MB <sub>05:95</sub>	896,0

De acordo com os dados apresentados na Tabela 5.10, constata-se que a medida que o componente referente a biomassa que apresenta maior teor de água é adicionado (óleo residual de fritura), aumenta-se proporcionalmente a carga mássica de água na composição binária.

### 5.2.4 Massa Específica

Na Tabela 5.11, encontram-se os valores obtidos para a massa específica das misturas.

Tabela 5.11 – Massa específica das misturas.

Misturas de biomassa	Massa Específica 20°C Kg.m <sup>3</sup>
MB <sub>40:60</sub>	923,5
MB <sub>30:70</sub>	922,5
MB <sub>20:80</sub>	921,5
MB <sub>10:90</sub>	920,5
MB <sub>05:95</sub>	919,9

Observa-se que mesmo em quantidades expressivas diferentes na composição das misturas, a amplitude dos resultados do parâmetro estudado é pequena. Tal fato já era esperado em virtude do conhecimento da ingerência das propriedades dos ácidos graxos existentes, referenciados no item 5.1.4.

### 5.2.5 Viscosidade Cinemática

Os resultados de viscosidade cinemática das misturas encontram-se na Tabela 5.12.

Tabela 5.12 – Viscosidade Cinemática das misturas de biomassa a 40°C.

Misturas de biomassa	Viscosidade Cinemática 40°C mm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>
MB <sub>40:60</sub>	42,4
MB <sub>30:70</sub>	40,9
MB <sub>20:80</sub>	38,3
MB <sub>10:90</sub>	36,3
MB <sub>05:95</sub>	35,5

Os resultados expressos na Tabela 5.12 apresentam consonância com os valores obtidos para a matéria prima precursora das misturas previamente discutidas.

## 5.3 ESTUDO PRELIMINAR

Foram avaliados no estudo preliminar (Tabela 5.13), os efeitos de tempo secagem; equipamento utilizado na secagem e quantidade de lavagens com água destilada no processo de purificação do biodiesel do óleo refinado tomado como padrão.

Tabela 5.13 – Estudo preliminar.

Condições Avaliadas				
Qtde Lavagens	Equipamento para secagem	Tempo Secagem (minutos)	Teor de Água (mg.kg <sup>-1</sup> )	Teor de Éster (%)
10	Chapa (100°C)	30	347,1	97,5
10	Estufa (100°C)	60	166,2	96,5
6	Chapa (100°C)	30	322,1	96,0
6	Chapa (100°C)	60	242,4	94,6
6	Estufa (100°C)	60	264,9	95,0
10	Estufa (100°C)	30	213,6	93,8
<b>10</b>	<b>Chapa (100°C)</b>	<b>60</b>	<b>164,6</b>	<b>98,1</b>

Diante dos resultados obtidos para o processo de purificação do biodiesel em estudo (padrão) constatou-se que as melhores condições que devem minimizar os custos do processo estão destacados na Tabela 5.13. O biodiesel produzido nas condições em destaque está apresentado na Figura 5.2.



Figura 5.2 – Biodiesel do óleo de Algodão refinado: T (40°C); A:O (6:1); W<sub>cat</sub> (0,7%); V<sub>agit</sub> (640 rpm), tempo (1 h); secagem (chapa aquecedora 60 min); teor água (164,6 mg.kg<sup>-1</sup>); teor de éster (98,1%).

#### 5.4 CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL DO ÓLEO DE ALGODÃO REFINADO

Os resultados de caracterização do biodiesel do óleo de algodão refinado encontram-se na Tabela 5.14, bem como alguns resultados reportados pela literatura.

Tabela 5.14 – Caracterização físico-química do B100 oriundo do óleo de algodão.

Propriedades	Especificações ANP	Resultados deste trabalho	FERNANDES <i>et al.</i> , (2011)	SANTOS (2010)
Índice de Acidez (mg KOH.g <sup>-1</sup> )	≤ 0,5	0,25	0,42	0,06
Índice de Iodo (mg I <sub>2</sub> .100g <sup>-1</sup> )	anotar	109,88	-	117,7
Índice de Peróxido (Meq 1000g <sup>-1</sup> )	-	7,85	22,0	-
Massa Específica (kg.m <sup>-2</sup> )	850 a 900	881	883	883
Enxofre Total (mg.kg <sup>-1</sup> )	≤10	0,9	-	0,3
Teor de Éster (%wt)	≥96,5	98,1	-	98,0
Teor de Umidade (mg.kg <sup>-1</sup> )	200 (±50)	164,6	420	-
Viscosidade Cinemática 40°C (mm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	3 a 6	4,42	4,45	4,30

De acordo com os resultados especificados do B100 derivado do óleo de algodão refinado (Tabela 5.14), constata-se que os mesmos encontram-se em consonância com as especificações da resolução ANP 45. Quando comparado aos resultados reportados pela literatura, Fernandes *et al.* (2011) e Santos (2010), é possível verificar uma concordância nos ensaios avaliados, com exceção do teor de umidade e o índice de peróxido que diferem dos resultados de Fernandes *et al.* (2011). Vale salientar que o teor de água está diretamente relacionado ao índice de peróxido cujo fundamento químico pode-se atribuir ao início do processo de rancificação do produto da transesterificação.

#### 5.5 BIODIESEL A PARTIR DAS MISTURAS

Ao aplicar as mesmas condições de obtenção do B100 derivado do óleo refinado de algodão (40°C, wt 7%, RM 6:1, 640 rpm e 1h) para as misturas de biomassa, não foi possível a obtenção de biodiesel de acordo com os parâmetros regulamentados pela ANP (teor de éster ≥ 96,5). Os resultados do Teor de éster e de água são apresentados na Tabela 5.15.

Tabela 5.15 – Teor de éster e de água do produto da transesterificação das misturas.

Mistura de Biomassa	Teor de éster (%)	Teor de água (Mg.Kg <sup>-1</sup> )
MB <sub>40:60</sub>	80,57	435
MB <sub>30:70</sub>	84,83	367
MB <sub>20:80</sub>	86,43	432
MB <sub>10:90</sub>	90,63	405
MB <sub>05:95</sub>	91,67	483

De acordo com a Tabela 5.15, os resultados de Teor de água dos biodiesel obtidos a partir das misturas, encontram-se desconformes com a resolução vigente (ANP 45) que estabelece para este parâmetro um máximo de 200 mg.Kg<sup>-1</sup> com tolerância de +50 mg.Kg<sup>-1</sup> no limite do teor de água no biodiesel para o produtor e de +150 mg.Kg<sup>-1</sup> para o distribuidor. Vale ressaltar, que os valores de teor de água encontrados nos produtos da transesterificação em um único estágio das misturas, estariam em conformidade com as especificações que antecederiam o atual regulamento (500 mg.Kg<sup>-1</sup>) quando este trabalho de pesquisa foi iniciado. Para se adequar a legislação atual, adotou-se o estudo realizado por (Da Silva, 2011), fixando a secagem em 2h e a temperatura em 120°C para os próximos passos desta pesquisa.

## 5.6 AVALIAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE TRABALHO

Na Tabela 5.16 estão apresentados os efeitos da temperatura (T), razão molar álcool:óleo (A:O), massa de catalisador ( $W_{cat}$ ) e velocidade de agitação ( $V_{agit}$ ) sobre o teor de ésteres total (TET). Os resultados foram obtidos mediante avaliação das condições de operação via planejamento fatorial 2<sup>4</sup> (considerando o ponto central), onde também foram avaliadas as interações lineares.

Tabela 5.16 – Efeitos e interações determinados de acordo com o planejamento fatorial.

Fator	Efeito	Erro Padrão
Média	87,58	0,07
(1) T (°C)	3,95	0,15

(2) A:O (%)	5,12	0,15
(3) $W_{cat}$ (%)	5,12	0,15
(4) $V_{agit}$ (rpm)	1,68	0,15
(1)*(2)	0,70	0,15
<b>(1)*(3)</b>	<b>-0,20</b>	<b>0,15</b>
<b>(1)*(4)</b>	<b>0,20</b>	<b>0,15</b>
(2)*(3)	-0,82	0,15
(2)*(4)	0,92	0,15
(3)*(4)	1,03	0,15

Efeitos independentes significativos nas condições de operação investigadas foram observados para a influência linear de todos os parâmetros, cuja importância seguiu a sequência: A:O =  $W_{cat}$  > T >  $V_{agit}$ . Os efeitos de interação entre os parâmetros também foram significativos, exceto para a interação entre a temperatura e a massa de catalisador (em destaque), além da interação entre a temperatura e velocidade de agitação (em destaque). Esse comportamento pode ser melhor evidenciado na Figura 5.3, onde se encontra apresentado o diagrama de Pareto com interações para os efeitos da temperatura, razão molar álcool:óleo, massa de catalisador e velocidade de agitação, sobre o teor de ésteres total.

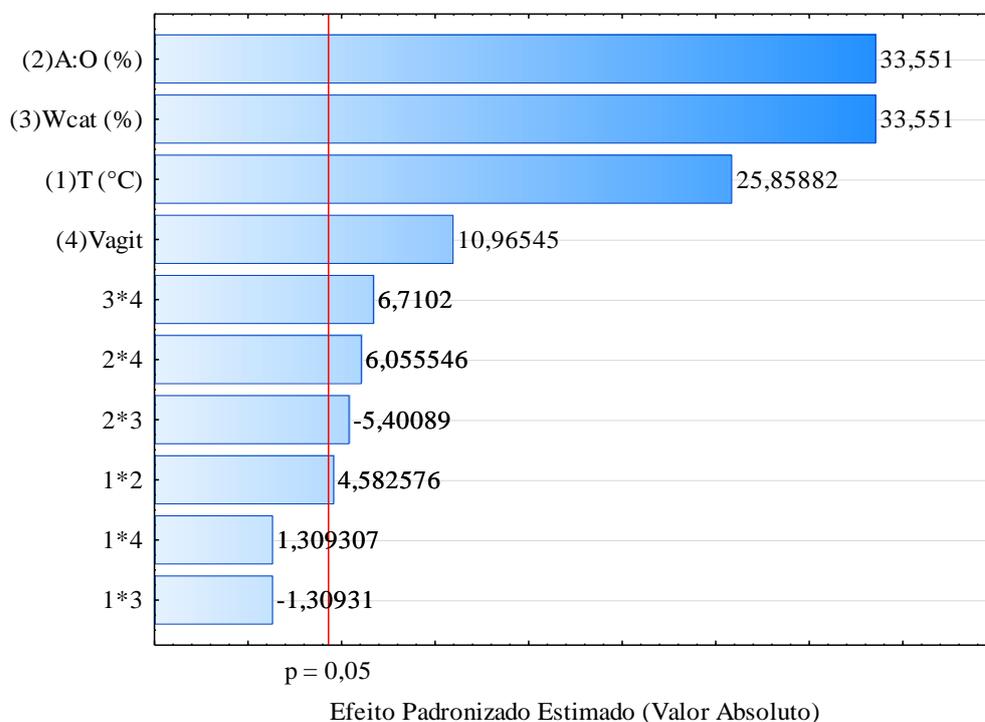


Figura 5.3 – Diagrama de Pareto com interações para os efeitos da: (1) Temperatura; (2) Razão Molar álcool:óleo; (3) Massa de catalisador e (4) Velocidade de agitação, sobre a conversão em éster.

De acordo com o diagrama, apenas as interações entre a temperatura e a velocidade de agitação, bem como, entre a temperatura e a massa de catalisador, não ultrapassaram o nível de significância ( $p$ ) adotado de 5%. Nessas condições, estatisticamente, não se pode admitir que essas interações afetam o processo e, portanto, suas contribuições não podem consideradas na representação do comportamento final. Destaca-se ainda a interação entre a razão molar álcool:óleo e massa de catalisador, cujo efeito significativo é negativo, indicando assim que essa contribuição tende a agir no sentido da diminuição do teor de ésteres total. Na sequência, foram construídas as superfícies de resposta das interações entre os efeitos, desconsiderando aquelas que não apresentaram significância. A superfície de resposta referente aos efeitos da temperatura e da massa de catalisador sobre o teor de ésteres total se encontram apresentadas na Figura 5.4.

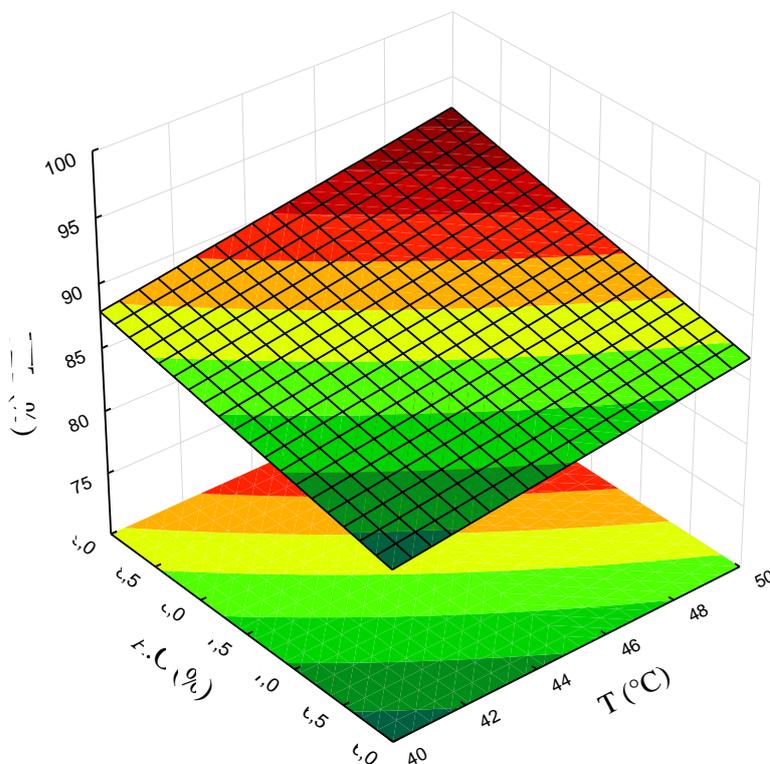


Figura 5.4 – Superfície de resposta referente aos efeitos da temperatura e da massa de catalisador sobre o teor de ésteres total:  $T = 40 - 50$  °C e  $A:O = 6:1 - 9:1$ .

A superfície de resposta indicou a tendência de crescimento no teor de ésteres total ocorrendo no sentido do aumento, tanto da temperatura, quanto da razão molar. Mantendo-se os demais parâmetros constantes, um aumento na temperatura significou uma tendência de crescimento no teor de ésteres totais entre 85% e 90%. Esse mesmo efeito é observado quando se considera um aumento na razão molar álcool:óleo, nas mesmas condições. A sinergia proporcionada pela interação entre os dois fatores permitiu o aumento desse teor acima dos 90%, valor este que não seria alcançado pela variação única de cada fator separadamente. Na

Figura 5.5 se encontra apresentada a superfície de resposta referente aos efeitos da razão molar álcool:óleo e da massa de catalisador sobre o teor de ésteres total.

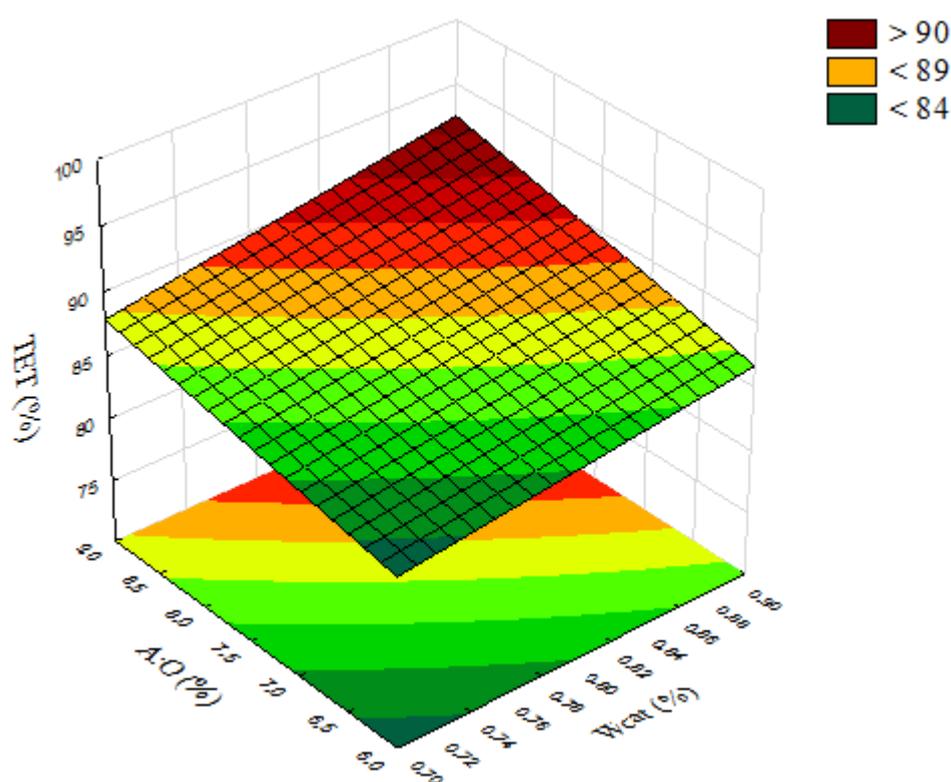


Figura 5.5 – Superfície de resposta referente aos efeitos da razão molar álcool:óleo e da massa de catalisador sobre o teor de ésteres total: A:O = 6: 1 – 9:1 e  $W_{\text{cat}} = 0,7 - 0,9\%$ .

Tendo em vista o efeito da massa de catalisador sobre o processo, considerando-se constantes os demais parâmetros investigados, seu aumento esteve associado ao crescimento do teor de ésteres total. Aumentos nos parâmetros indicaram teores acima de 85%, enquanto que o efeito do sinergismo indicou teores acima de 90%. Na Figura 5.6 se encontra

apresentada a superfície de resposta referente aos efeitos da razão molar álcool:óleo e da velocidade de agitação sobre o teor de ésteres total.

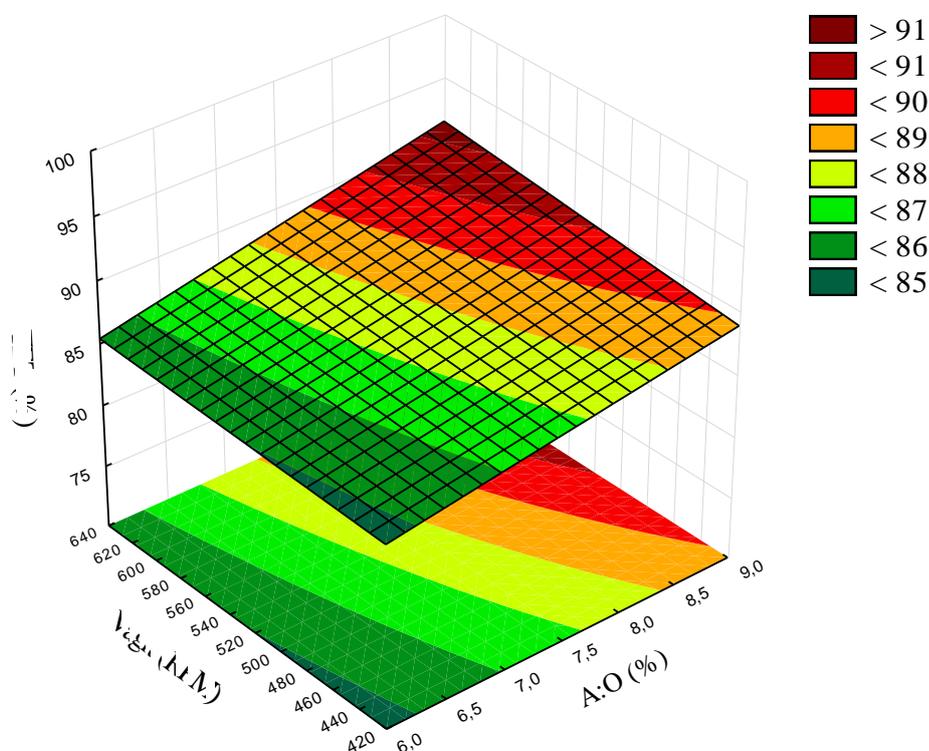


Figura 5.6 – Superfície de resposta referente aos efeitos da razão molar álcool:óleo e da velocidade de agitação sobre o teor de ésteres total: A:O = 6:1 – 9:1 e  $V_{agit}$  = 420 – 640 rpm.

A superfície indica a tendência de crescimento no teor de ésteres total também no sentido do aumento da velocidade de agitação, contudo, com pouca influência quando se considera o sinergismo entre a velocidade de agitação e a razão molar álcool:óleo. Valores entre 90% e 95% de teor de ésteres totais são esperados quando se opera o processo nas condições máximas de operação, porém, em relação a velocidade de agitação, os resultados indicam valores superior a 90% já se operando em velocidade de agitação mínima de 540 rpm. Na Figura 5.7 se encontra apresentada a superfície de resposta referente aos efeitos da massa de catalisador e da velocidade de agitação sobre o teor de ésteres total. Foi possível se observar que o efeito do sinergismo entre os dois parâmetros proporcionou um valor máximo de 90% no teor de ésteres total. De uma forma geral, valores de máximos acima de 90% de teor de ésteres totais foram previstos pelas superfícies de resposta, considerando o processo operado com os parâmetros estabelecidos dentro das faixas de valores adotadas.

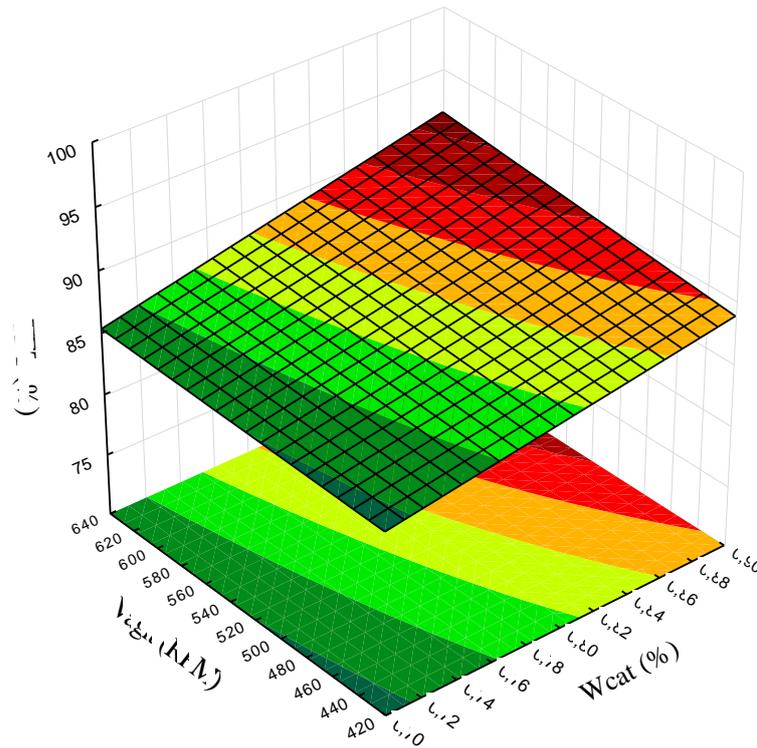


Figura 5.7 – Superfície de resposta referente aos efeitos massa de catalisador e da velocidade de agitação sobre o teor de ésteres total:  $W_{cat} = 0,7 - 0,9\%$  e  $V_{agit} = 420 - 640$  rpm.

O planejamento fatorial proposto serviu a proposição do modelo empírico descrito na Equação 1, pelo qual foi possível se estimar previsões do teor de ésteres total dentro das condições de operações investigadas.

$$\begin{aligned}
 TET(\%) = & 87,58 + 3,95 \cdot T (\text{°C}) + 5,12 \cdot A:O (\%) + 5,12 \cdot W_{cat} (\%) + 1,68 \cdot \\
 & V_{agit} (\text{rpm}) + 0,70 \cdot T (\text{°C}) \cdot A:O (\%) - 0,82 \cdot A:O (\%) \cdot W_{cat} (\%) + 0,92 \cdot A:O (\%) \cdot \\
 & V_{agit} (\text{rpm}) + 1,03 \cdot W_{cat} (\%) \cdot V_{agit} (\text{rpm})
 \end{aligned} \quad (1)$$

O ajuste matemático do modelo proposto aos dados experimentais se encontra apresentado na Figura 5.8. De acordo com o observado, o ajuste foi satisfatório, com valor de coeficiente de correlação de 0,97, considerando para tal uma significância de 5%. Dessa forma, o modelo pode ser usado para estimar o valor de teor de ésteres total dentro das faixas avaliadas de temperatura (40 – 50 °C), razão molar álcool:óleo (6:1 – 9:1), massa de catalisador (0,7 – 0,9%) e velocidade de agitação (420 – 640 rpm).

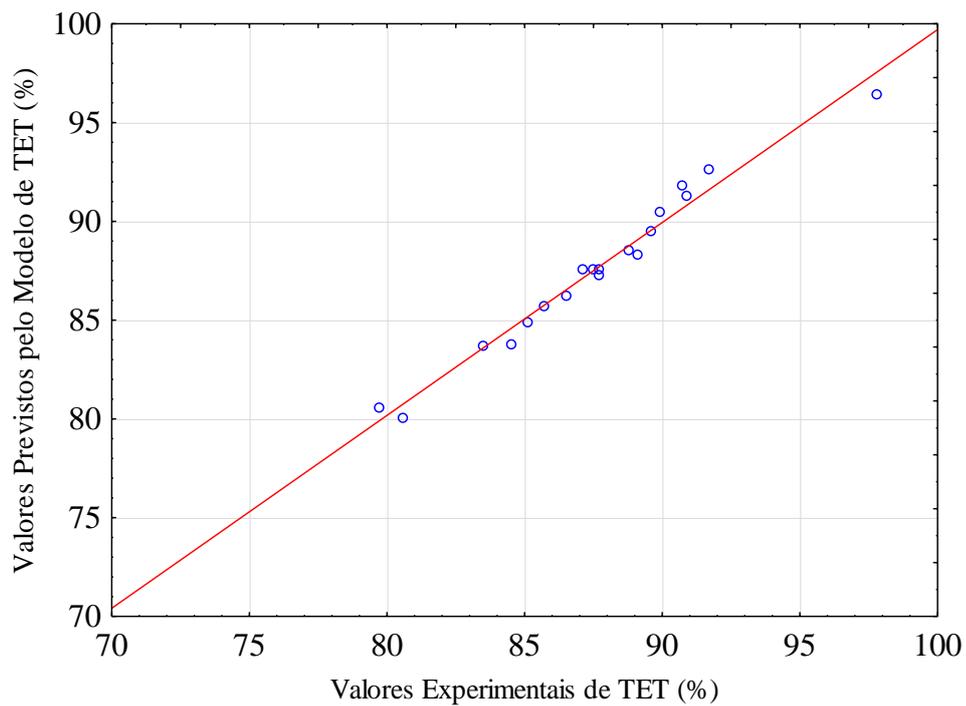


Figura 5.8 – Ajuste dos dados experimentais ao modelo proposto para previsão do teor de ésteres total, em relação aos parâmetros de controle.

Tendo em vista ainda uma maior observação dos efeitos sinérgicos envolvidos na operação dos parâmetros investigados, com determinação da condição ótima de operação do processo, foram construídas representações em arranjo cúbico das médias dos teores de ésteres previstas no planejamento fatorial, apresentadas na Figura 5.9. Em consonância com as avaliações estatísticas anteriormente praticadas, as representações indicaram que, em todas as condições operacionais avaliadas, o maior teor de ésteres totais (97,8%) foi previsto para os valores máximos dos parâmetros: temperatura (50 °C), razão molar álcool:óleo (9:1), massa de catalisador (0,9%) e velocidade de agitação (640 rpm).

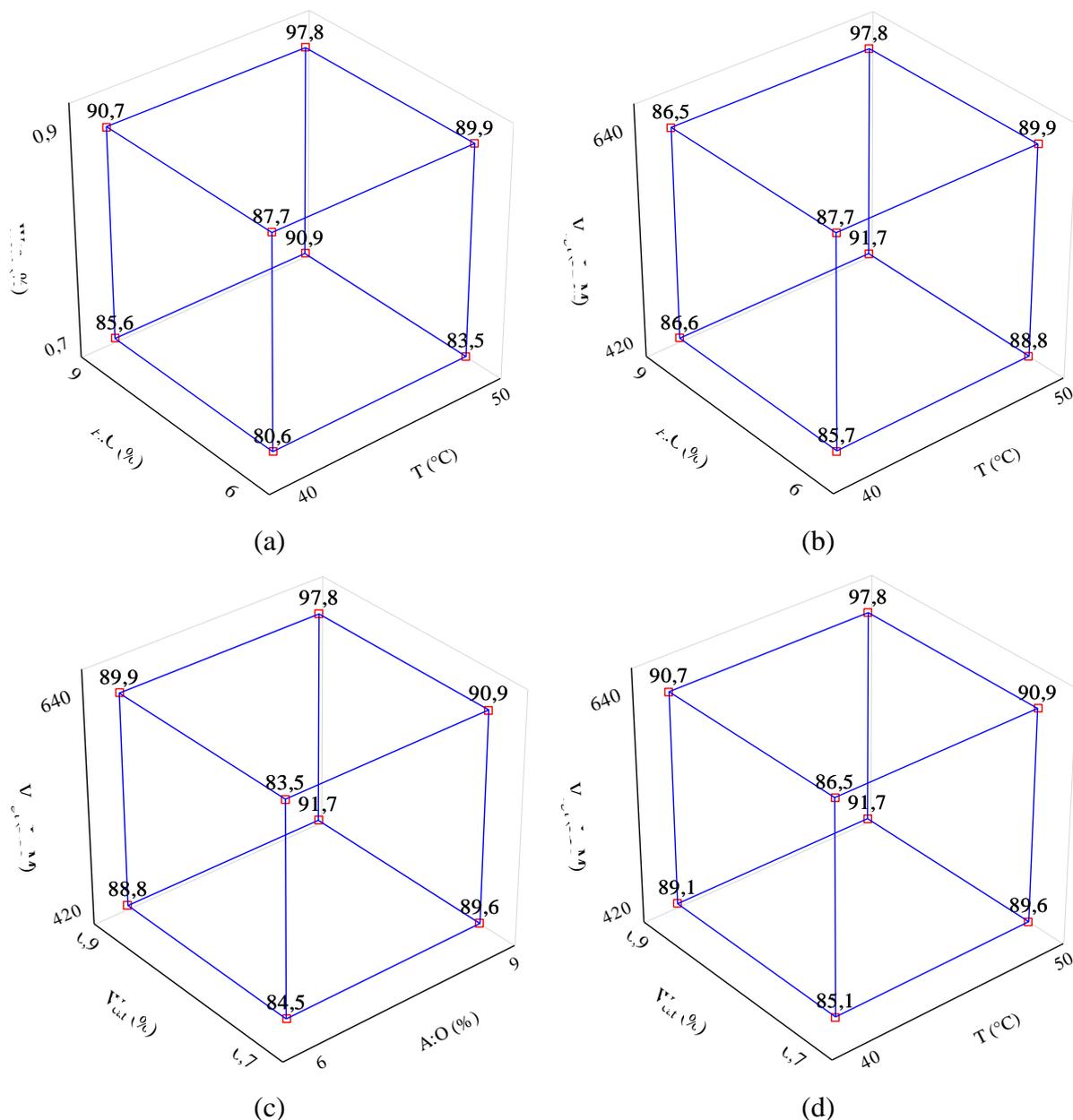


Figura 5.9 – Representações em arranjo cúbico das médias dos teores de ésteres previstas no planejamento fatorial: (a)  $W_{cat}$ , A:O e T; (b)  $V_{agit}$ , A:O e T; (c) A:O,  $V_{agit}$  e  $W_{cat}$ ; (d) T,  $V_{agit}$  e  $W_{cat}$ .

### 5.6.1 Produção do Biodiesel das Misturas a partir das Melhores Condições obtidas no Planejamento Fatorial

Conforme Planejamento Fatorial  $2^4$  aplicado à produção do biodiesel da mistura MB<sub>40:60</sub> obteve-se as condições ótimas de RM (álcool:óleo) = 9:1;  $w_{cat}$  = 0,9%; T = 50°C e agitação = 640 rpm que convergiram ao teor de éster máximo para MB<sub>40:60</sub> ( 97,8%). Assim sendo, ao

utilizar as mesmas condições para as MB<sub>05:95</sub>; MB<sub>10:90</sub>; MB<sub>20:80</sub>; MB<sub>30:70</sub> e MB<sub>40:60</sub> foi possível produzir biodiesel a partir das misturas (Figura 5.10) em que os mesmos foram posteriormente caracterizados de acordo com os parâmetros regulamentados pela ANP.

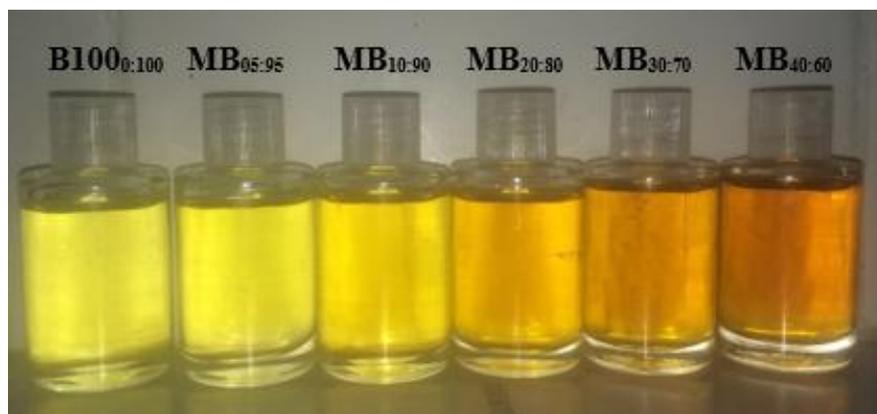


Figura 5.10 – Biodiesel obtidos a partir das misturas: T (50 °C); A:O (9:1); W<sub>cat</sub> (0,9%); V<sub>agit</sub> (640 rpm); tempo (1 h);

#### 5.6.1.1 Caracterização do Biodiesel produzido a partir de Misturas em Condições Otimizadas

Na Figura 5.11. encontra-se o perfil dos índices de acidez dos biodiesel obtidos das misturas de biomassas.

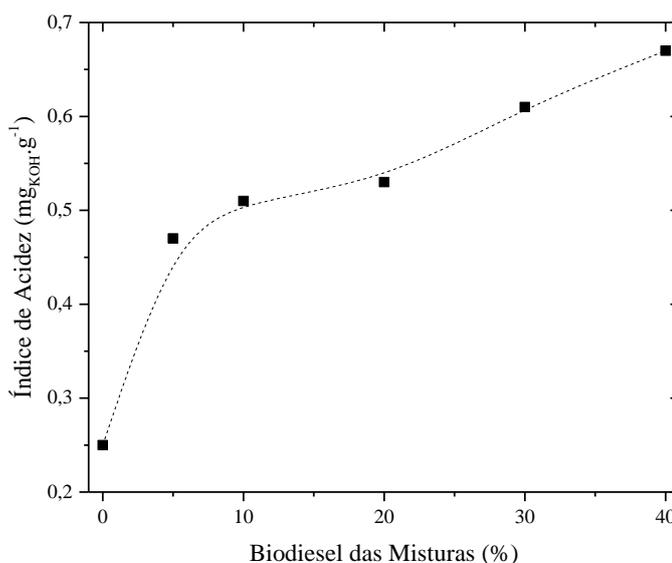


Figura 5.11 – Perfil do índice de acidez dos biodiesel em função da Fração mássica da gordura residual de restaurante (W<sub>GRR</sub>).

O perfil apresentado na Figura 5.11 indica um crescimento do índice de acidez, associado ao aumento do percentual de óleo residual contido nas misturas. Esse crescimento se mostrou mais acentuado até o percentual de 5%, a partir do qual foi observada uma atenuação (até 20%), com posterior crescimento linear. Sabe-se que a acidez inicial da biomassa foi neutralizada pela adição do catalisador durante o processo de transesterificação. Logo, após a purificação do biodiesel (separação, lavagem e secagem), o produto obtido apresenta o teor de água e o índice de acidez acima do permitido pela legislação vigente. Conjectura-se que a acidez existente deve-se principalmente: a) ao processo de rancificação imediata do biodiesel já que não foi adicionado nenhum antioxidante; b) reação de hidrólise de triacilgliceróis remanescentes do processo de transesterificação alcalina e c) reação da água com o éster existente promovendo o aumento do teor de ácidos graxos livres.

Isso pode ser melhor compreendido quando vê-se que Da Silva (2011) obteve um biodiesel com índice de acidez de  $0,29 \text{ mgKOH.g}^{-1}$  e teor de água de  $149 \text{ mg.kg}^{-1}$ , mas partindo de um óleo residual de fritura com índice de acidez  $2,65 \text{ mgKOH.g}^{-1}$ , e teor de água de  $1166 \text{ mg.kg}^{-1}$ , enquanto que neste trabalho de pesquisa, partiu-se de misturas de óleo residual e óleo refinado de algodão, cujo índice acidez e teor de água alcançaram os valores de  $6,09 \text{ mgKOH.g}^{-1}$  e  $1424 \text{ mg.kg}^{-1}$  respectivamente, para a mistura 60/40, obtendo-se um biodiesel com índice de acidez de  $0,67 \text{ mgKOH.g}^{-1}$  e teor de água de  $411,5 \text{ mg.kg}^{-1}$ .

Outro a corroborar com a acertiva apresentada como justificativa do índice de acidez desta pesquisa é Rosenhaim (2009), que obteve B100 com  $0,32 \text{ mgKOH.g}^{-1}$  e teor de água de  $420 \text{ mg.kg}^{-1}$  partindo de um óleo residual de fritura com índice de acidez de  $0,05 \text{ mgKOH.g}^{-1}$  e teor de água de 0,3%.

Na Figura 5.12. se encontra o perfil dos teores de éster dos biodiesel obtidos das misturas de biomassas.

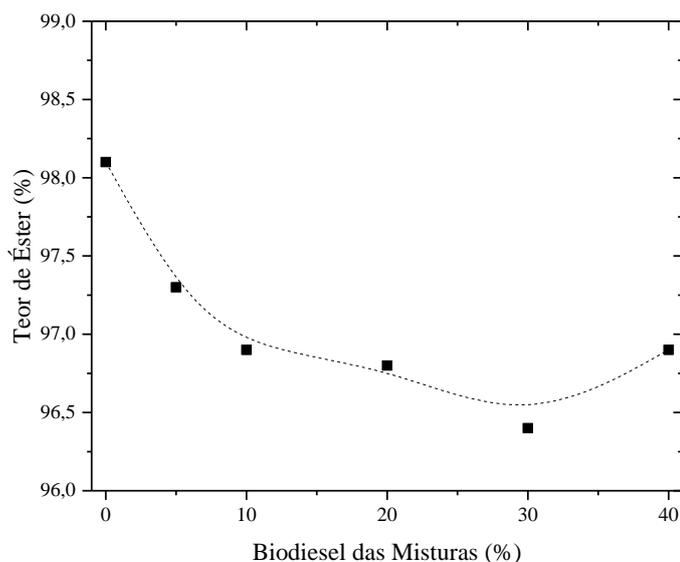


Figura 5.12 – Perfil do teor de éster dos biodiesel em função da fração mássica da gordura residual de restaurante ( $W_{GRR}$ )

Os resultados observados indicaram decréscimo no teor de éster produzido, quando avaliado um percentual de óleo residual nas misturas de até 10%, a partir do qual, foi observada atenuação dessa diminuição. Destaca-se o resultado obtido para a mistura de 30% de óleo residual, pelo fato de não apresentar comportamento semelhante aos demais percentuais a partir de 10%. O comportamento do perfil pode estar associado ao fato do óleo residual não passar por um tratamento prévio, onde poderiam ser minimizados os efeitos da presença de gomas, água, ácidos graxos livres e agentes saponificantes. Essa influência se mostrou menos significativa em percentuais de óleo residual abaixo de 10%.

Reportando-se a literatura recente, observa-se Guadix et al. (2015), obteve biodiesel de misturas de óleo de peixe (33,3%) : óleo de palma (66,7%) com teor de éster de 98,5% e com a mistura óleo de palma (33,3%) : óleo de fritura (66,7%) obteve 92,3% em éster. Para este trabalho de pesquisa, o teor de éster obtido para a proporção mais próxima a citada pela literatura foi de 96,9% (60/40) em ésteres. Por outro lado, Jacobina et al. (2015) obtiveram o produto da transesterificação metílica em um único estágio com teor de ésteres inferiores a 96,5% das misturas de óleo de algodão e soja nas proporções de (70:30) e (50:50), respectivamente. Vale salientar que a RM (álcool:óleo) e o percentual mássico de catalisador empregados foram de 8:1 e 1% de KOH respectivamente.

Na Tabela 5.17 se encontram apresentados os teores de água dos biodiesel obtidos a partir das misturas pelo método de Karl Fisher.

Tabela 5.17 – Teor de Água (Karl Fisher).

Biodiesel das Misturas	Teor de Água (mg.kg <sup>-1</sup> )
B100 de MB <sub>40:60</sub>	411,5
B100 de MB <sub>30:70</sub>	-
B100 de MB <sub>20:80</sub>	238,6
B100 de MB <sub>10:90</sub>	-
B100 de MB <sub>05:95</sub>	-

O percentual de umidade observado no óleo de fritura utilizado na mistura foi 119% maior do que aquele determinado para o óleo refinado, conforme a tabela, portanto, esse comportamento pode estar relacionado com a quantidade de água já presente na matéria-prima, que aumentou na mistura à medida que maiores quantidades do óleo residual foram adicionadas. Vale salientar que o processo de secagem adotado na produção destes biodiesel (estufa 120°C / 2h) dispensou tratamento de centrifugação e rotaevaporação comumente empregados nestes casos.

O resultado do teor de água para o biodiesel oriundo da mistura MB20:80 encontra-se dentro das especificações da resolução ANP 45, que contempla um valor de 200 mg.kg<sup>-1</sup> admitindo um acréscimo máximo de 50 mg.kg<sup>-1</sup> para o produtor e de 150 mg.kg<sup>-1</sup> para o distribuidor.

Ao avaliar quimicamente os teores de água remanescentes nos biodiesel pode-se aventar as seguintes considerações: a) formação de emulsão, podendo esta ser proveniente da mistura do biodiesel com o glicerol; b) presença de resíduos de monoacilgliceróis e diacilgliceróis que podem atuar como surfactantes estabilizadores de emulsões; c) presença de substâncias formadas no processo de fritura que interferem na determinação analítica.

O perfil do índice de peróxido dos biodiesel produzidos a partir das misturas encontra-se na Figura 5.13, onde pode ser observada a relação índice de peróxido em função da fração mássica da gordura de restaurante (WGRR).

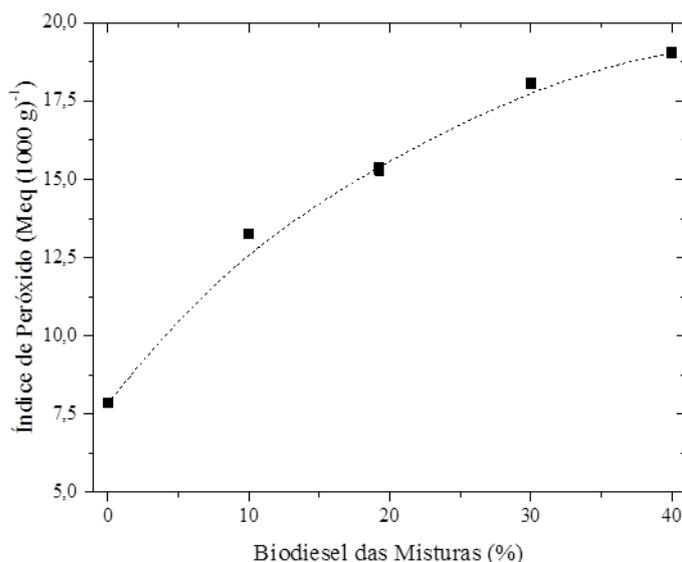


Figura 5.13 – Perfil do índice de peróxido dos biodiesel em função da fração mássica da gordura de restaurante ( $W_{GRR}$ ).

De acordo com os resultados, observou-se um crescimento significativo para o índice de peróxido presente nos produtos, considerando o aumento no percentual de óleo residual nas misturas. Esse comportamento pode interferir na estabilidade oxidativa do biodiesel produzido, uma vez que, o aumento desse parâmetro indica uma redução dessa estabilidade, proporcionando uma degradação mais acelerada, e dessa forma, mudando as características do produto final.

Os valores de índice de peróxido encontrados nos biodiesel das misturas em  $\text{Meq} \cdot 1000\text{g}^{-1}$  (19,05; 18,07; 15,56; 13,27 e 10,95) são superiores aos obtidos nas biomassas precursoras dos mesmos (14,87; 13,11; 11,36; 9,60 e 8,72) nas proporções MB40:60; MB30:70; MB20:80; MB10:90 e MB05:95, respectivamente. Isto está de acordo com Moretto e Fett (1998), quando afirmam que a instabilidade de produtos oxidados é muito grande podendo variar com a temperatura e a luz ambiente.

O perfil do índice de iodo para os biodiesel preparados a partir das misturas entre GRR e OAR está representado na Figura 5.14.

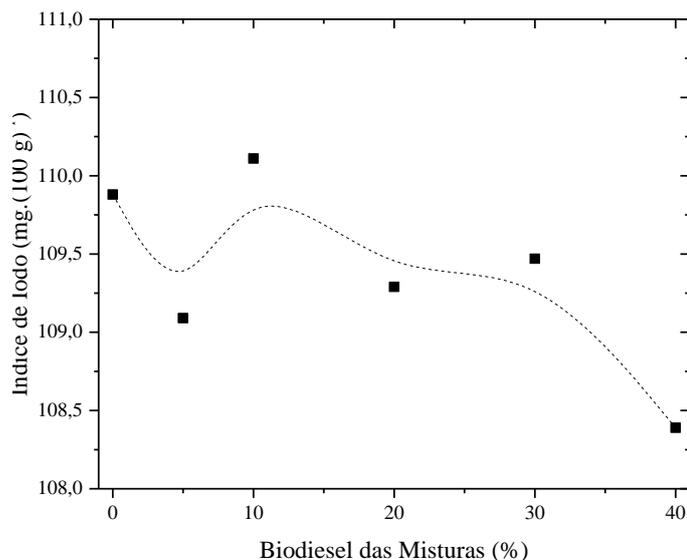


Figura 5.14 – Perfil do índice de iodo dos biodiesel em função da fração mássica da gordura de restaurante ( $W_{GRR}$ ).

O perfil do índice de iodo observado apresentou no geral uma discreta redução associada ao aumento do percentual de GRR na mistura precursora dos biodiesel produzidos, em comparação ao biodiesel produzido a partir do óleo de algodão refinado. Observou-se ainda um valor mais elevado nesse índice, quando esse percentual foi de 10%, destoando assim do comportamento esperado. Vale salientar que em ordem de grandeza, os valores encontrados estão em consonância entre si posto que a escala adotada para a construção do gráfico varia em apenas  $0,5 \text{ mg} \cdot (100\text{g})^{-1}$ . Sugere-se que os valores de índice de iodo dos biodiesel obtidos a partir das misturas são diretamente relacionados com as composições de suas matérias primas precursoras. Isto pode ser evidenciado também pelos resultados de Bakir & Fadhil (2011) que observaram da mesma forma uma discreta redução deste parâmetro quando avaliaram o óleo de gordura de frango com índice de iodo de  $61 \text{ mg} \cdot (100\text{g})^{-1}$  precursor do biodiesel cujo índice de iodo foi de  $60 \text{ mg} \cdot (100\text{g})^{-1}$ .

A diminuição da estabilidade oxidativa, que no caso do índice de peróxido está relacionada com o aumento, costuma estar relacionada com a redução do índice de iodo. Assim, de acordo com o resultado observado, a redução do índice de iodo também indicou uma redução da estabilidade oxidativa do produto final.

## 5.6.1.2 Estabilidade Oxidativa

Os antioxidantes avaliados frente aos biodiesel das misturas apresentaram períodos de indução distintos conforme apresentado nas Tabelas 5.18 e 5.19.

Tabela 5.18 – Período de indução para mistura de biomassa usando o óleo essencial de alecrim como antioxidante (faixa de concentração: 0,0 a  $3,0 \times 10^3$  mg.L<sup>-1</sup>)

B100	DP*	Período de indução (h)			
		0,00 (mg.L <sup>-1</sup> )	$1,0 \times 10^3$ (mg.L <sup>-1</sup> )	$2,0 \times 10^3$ (mg.L <sup>-1</sup> )	$3,0 \times 10^3$ (mg.L <sup>-1</sup> )
MB <sub>40:60</sub>	06/06/2016	0,82	0,83	1,49	1,64
MB <sub>30:70</sub>	07/06/2016	2,52	2,37	1,63	2,48
MB <sub>20:80</sub>	31/05/2016	0,91	0,93	0,83	0,24
MB <sub>10:90</sub>	08/06/2016	2,60	2,53	2,4	2,38
MB <sub>5:95</sub>	13/06/2016	0,44	0,42	0,35	0,39
MB <sub>0:100</sub>	06/06/2016	2,23	0,77	1,65	2,33

\*data de produção

Tabela 5.19 – Período de indução para mistura de biomassa usando o BHT como antioxidante (faixa de concentração: 0,0 a  $3,0 \times 10^3$  mg.L<sup>-1</sup>)

B100	DP*	Período de indução (h)			
		0,00 (mg.L <sup>-1</sup> )	$1,0 \times 10^3$ (mg.L <sup>-1</sup> )	$2,0 \times 10^3$ (mg.L <sup>-1</sup> )	$3,0 \times 10^3$ (mg.L <sup>-1</sup> )
MB <sub>40:60</sub>	06/06/2016	0,84	2,15	4,74	7,34
MB <sub>30:70</sub>	07/06/2016	0,56	6,28	8,11	9,70
MB <sub>20:80</sub>	31/05/2016	0,84	4,29	5,4	5,53
MB <sub>10:90</sub>	08/06/2016	1,09	5,36	3,72	8,46
MB <sub>5:95</sub>	13/06/2016	0,6	2,52	4,57	6,22
MB <sub>0:100</sub>	06/06/2016	2,24	5,94	7,46	8,82

\*data de produção

Conforme os resultados apresentados na Tabela 5.18, referente ao emprego do óleo essencial de alecrim, fica evidenciado que em nenhuma concentração do mesmo, foi alcançado um período de indução mínimo de 8 h, preconizado pela ANP 45. Com relação aos resultados dos ensaios onde foram utilizados o antioxidante sintético BHT, nas mesmas concentrações, Tabela 5.19, vê-se que apenas os biodiesel de MB10:90 e MB30:70

encontram-se em conformidade com as especificações vigentes quando as concentrações adicionadas foram de 3000 ppm (MB10:90 = 8,46 h) ; 2000 ppm (MB30:70 = 8,11 h) e 3000 ppm (MB30:70 = 9,70 h), respectivamente.

Reportando-se a dados da literatura, pode-se destacar o trabalho de Oliveira et al. (2014) que avaliaram a ação de antioxidantes diversos, dentre eles o BHT (sintético) e o extrato de alecrim (natural). De acordo com a pesquisa realizada as concentrações utilizadas para avaliação dos períodos de indução foram de 1000 ppm e 5000 ppm. Outrossim, observou-se que para todos os ensaios nas referidas concentrações, os autores não obtiveram períodos de indução superiores a 8h ( BHT 1000 ppm = 3,10 h; BHT 5000 ppm = 4,10 h; Alecrim 1000 ppm = 1,94 h e Alecrim 5000 ppm = 2,25 h ), não atendendo assim, às especificações regulamentadas pela ANP 45.

Ficou evidenciado também através desse estudo, que a utilização do BHT nos teores empregados, embora não alcancem períodos de indução exigidos pela legislação vigente, em todos os casos apresentou melhor eficiência quando comparado ao extrato de alecrim, o que corrobora com os resultados deste trabalho.

## 5.7 ESTUDO REOLÓGICO

### 5.7.1 Comportamento Reológico dos B100

Avaliou-se o comportamento reológico (CR) dos B100 de gordura residual de restaurante (B100 da GRR ou B100 da MB100:0) e do óleo de algodão refinado (B100 de OAR ou B100 da MB0:100) assim como os dos B100 produzidos a partir das misturas destas biomassas lipídicas com umidade (B100 de MB5:95, B100 de MB10:90, B100 de MB20:80, B100 de MB30:70 e B100 de MB40:60). O CR desses combustíveis foi avaliado para temperaturas variando na faixa de 10-80° C. Neste último estudo, visou-se obter informações sobre o efeito da incorporação de biomassa de baixo custo a um óleo vegetal refinado sobre o CR do óleo de algodão refinado, tendo a composição de GRR nas misturas de biomassas variado de 5-40% (w/w). Avaliou-se o CR desses B100 para temperaturas na faixa 10° C a 80° C.

Para CR de um material a uma dada temperatura e pressão, agiu-se da seguinte forma:

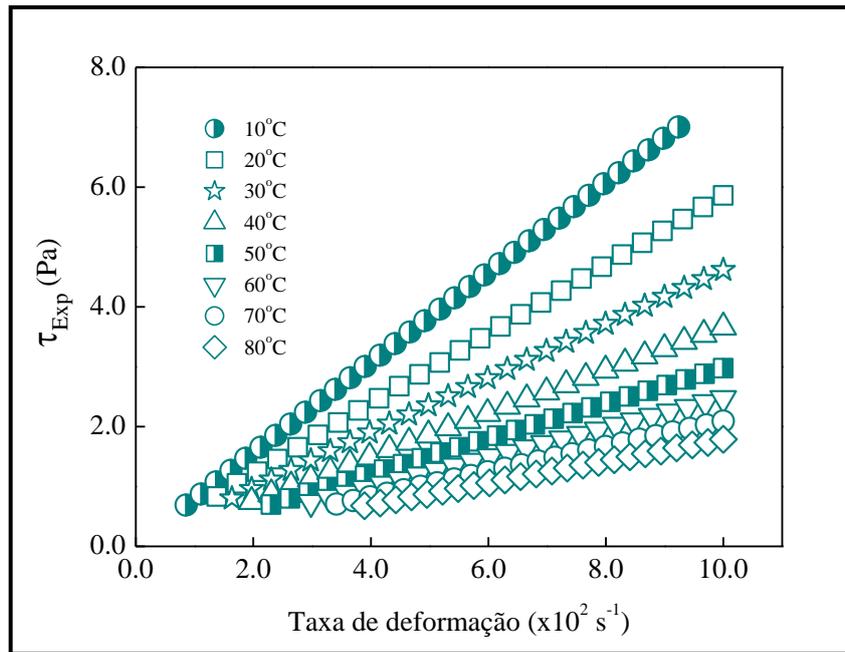
a) Construiu-se, a partir dos dados reométricos - tensão de cisalhamento ( $\tau_{Exp}$ ), taxa de

deformação ou de cisalhamento ( $\dot{\gamma}$ ) e viscosidade aparente ( $\eta_{Exp}$ ) - obtidos para material, os reogramas ou curvas de fluxo ( $\tau_{Exp}$  versus  $\dot{\gamma}$ ) e as curvas de viscosidade ( $\eta_{Exp}$  versus  $\dot{\gamma}$ );

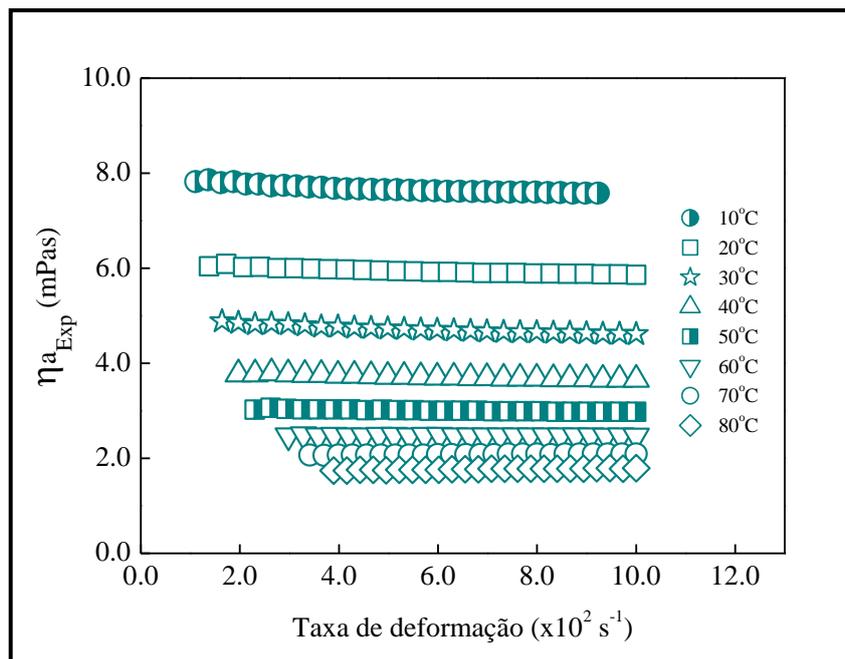
b) Avaliou-se, com base visual das curvas de fluxo e viscosidade, os tipos dependências matemáticas que a tensão de cisalhamento e a viscosidade aparente têm com a taxa de deformação, então, propõe-se se o material comporta-se como um fluido Newtoniano, FN, ou não Newtoniano, FNN (BIRD et al., 1960; SCHRAMM, 2006);

c) Uma vez tendo-se o CR do material a partir dos itens (a) e (b), ajustou-se equação constitutiva clássica para fluidos com este tipo de comportamento avaliado através da análise visual das curvas de fluxo e de viscosidade (Bird et al., 1960; Macosko, 1993), estimando-se os parâmetros dos modelos. Avaliou-se que a adequação do modelo com auxílio de técnica estatística.

As curvas de fluxo e de viscosidades (faixa de temperatura: 10-80° C) para os B100 produzidos a partir das misturas de biomassas lipídicas GRR e OAR (B100 de MB0:100, B100 de MB5:95, B100 de MB10:90, B100 de MB20:80, B100 de MB30:70, B100 de MB40:60 e B100 de MB100:0) foram construídas, sendo apresentadas nas Figuras 5.15.a-5.20.a e Figuras 5.15.b-5.20.b, respectivamente.



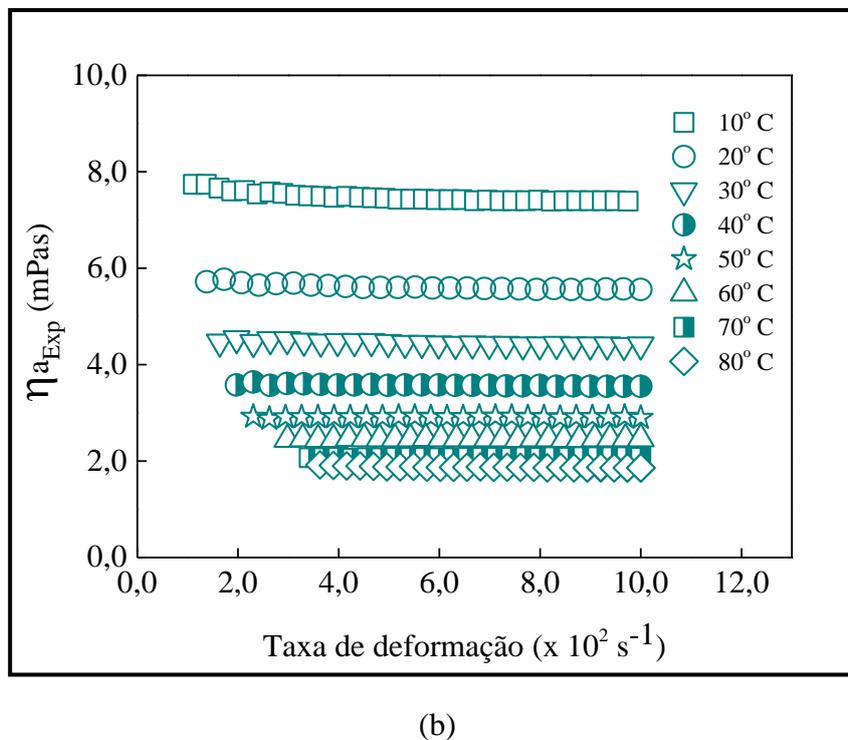
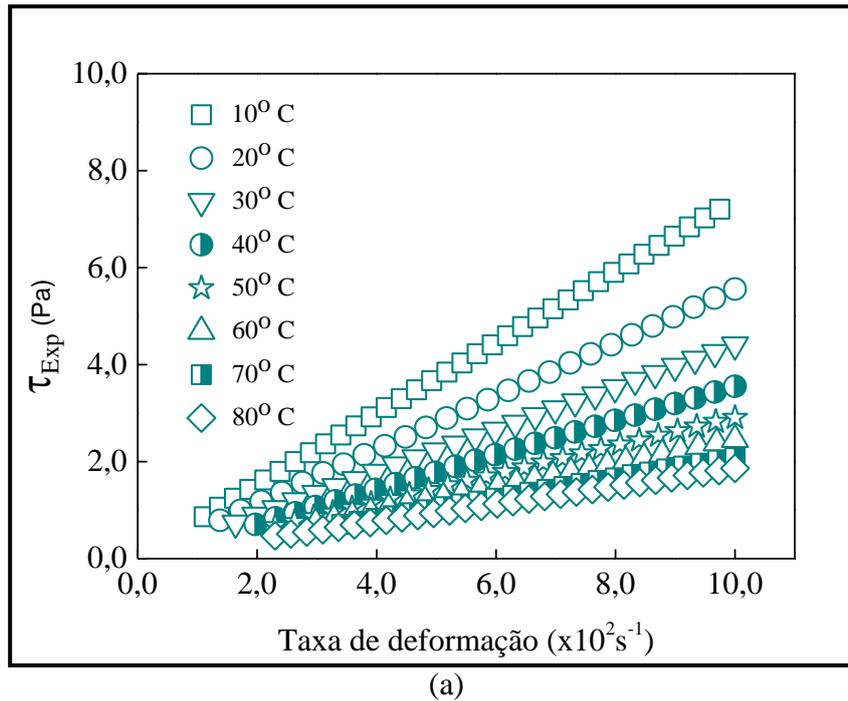
(a)



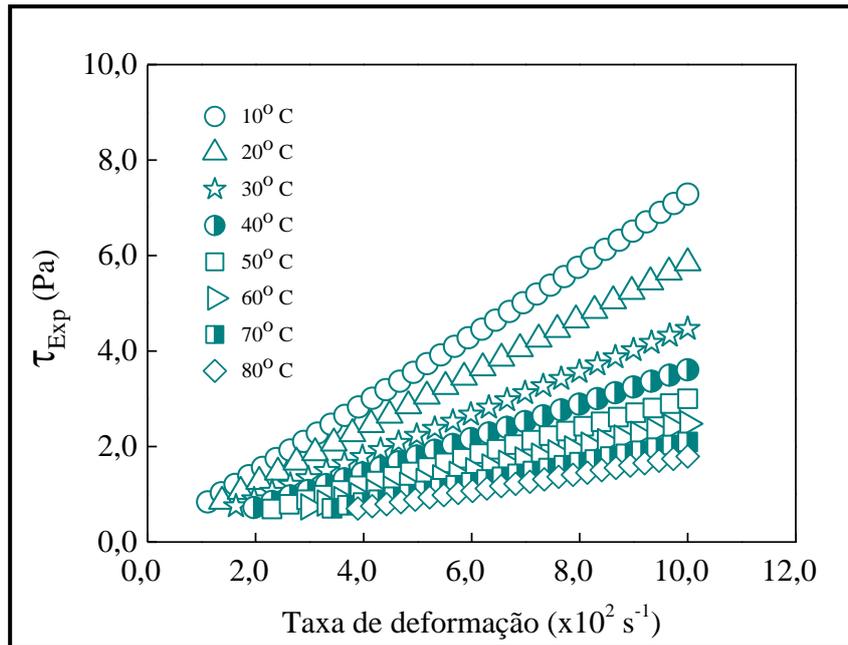
(b)

Figura 5.15 - Reometria do B100 de MB<sub>0:100</sub> em diversas temperatura.

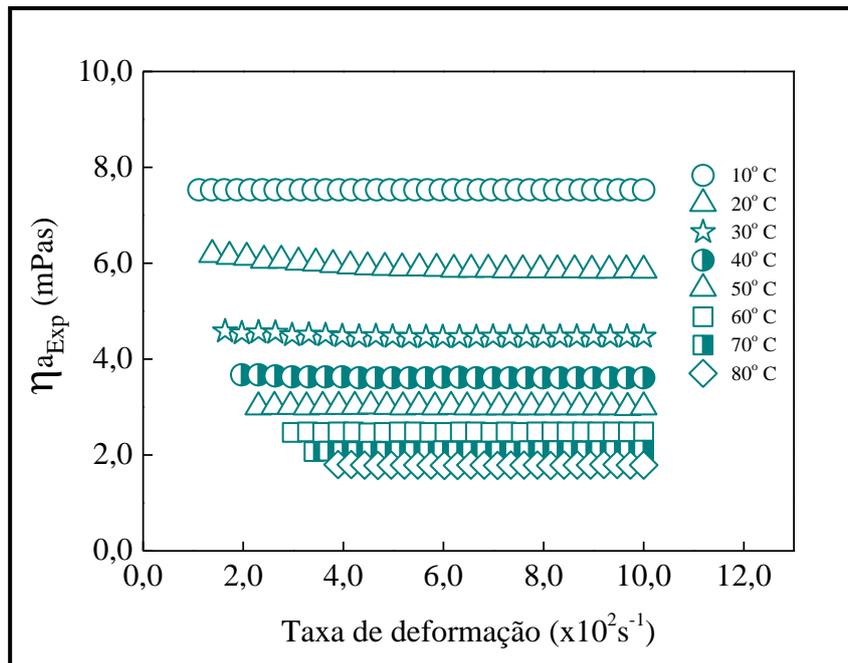
(a) curva de fluxo; (b) curva de viscosidade.

Figura 5.16 - Reometria do B100 de MB<sub>5:95</sub> em diversas temperatura.

(a) curva de fluxo; (b) curva de viscosidade.



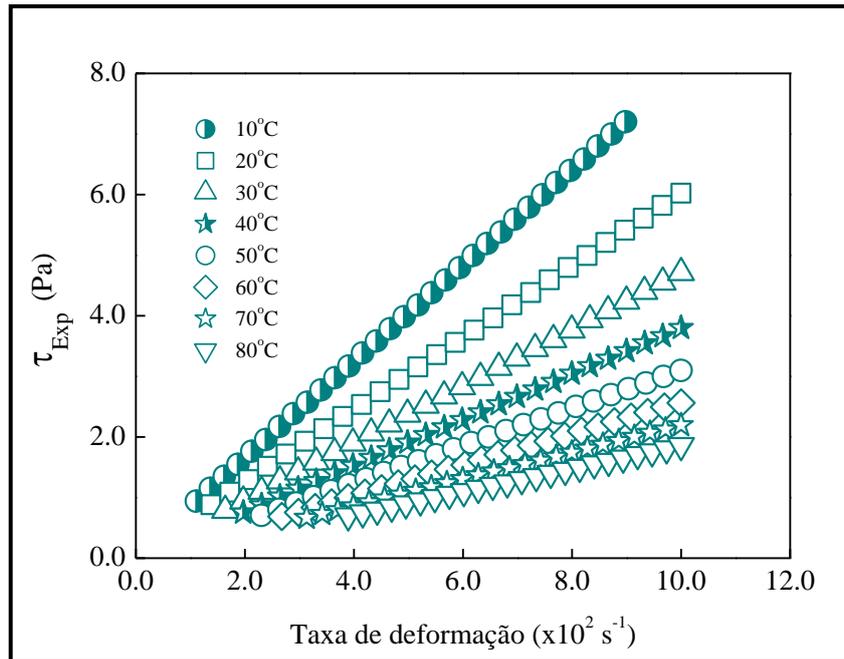
(a)



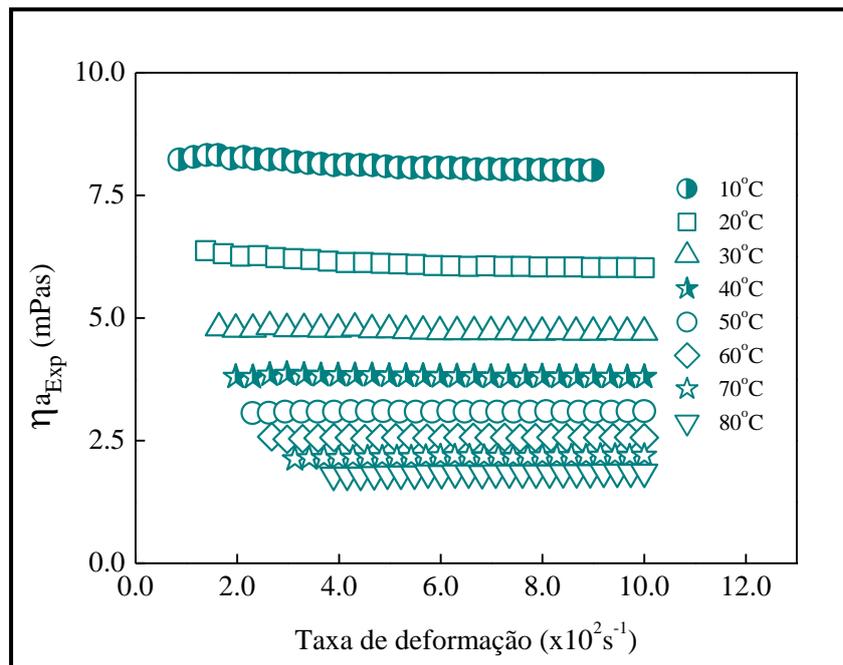
(b)

Figura 5.17: Reometria do B100 de MB<sub>10:90</sub> em diversas temperatura.

(a) curva de fluxo; (b) curva de viscosidade



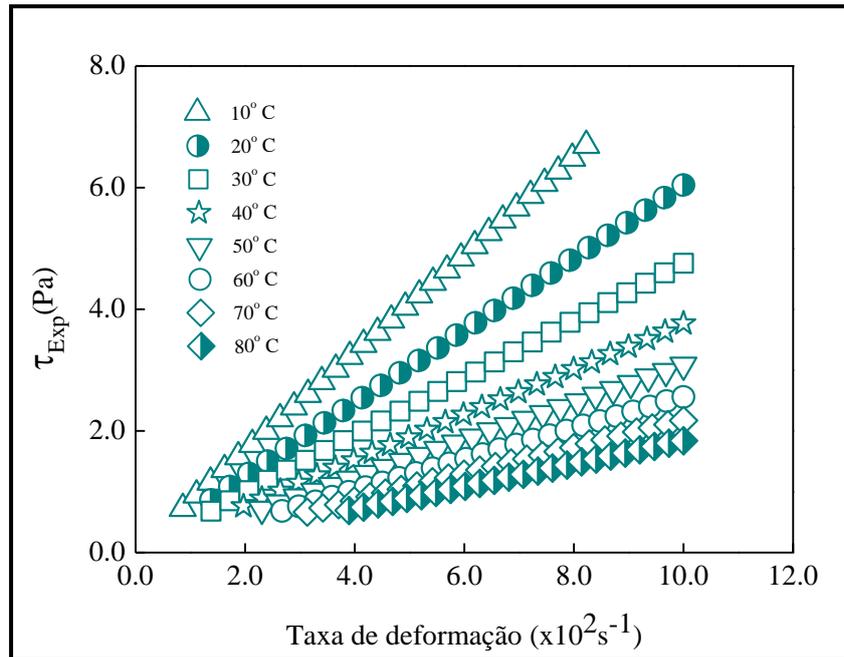
(a)



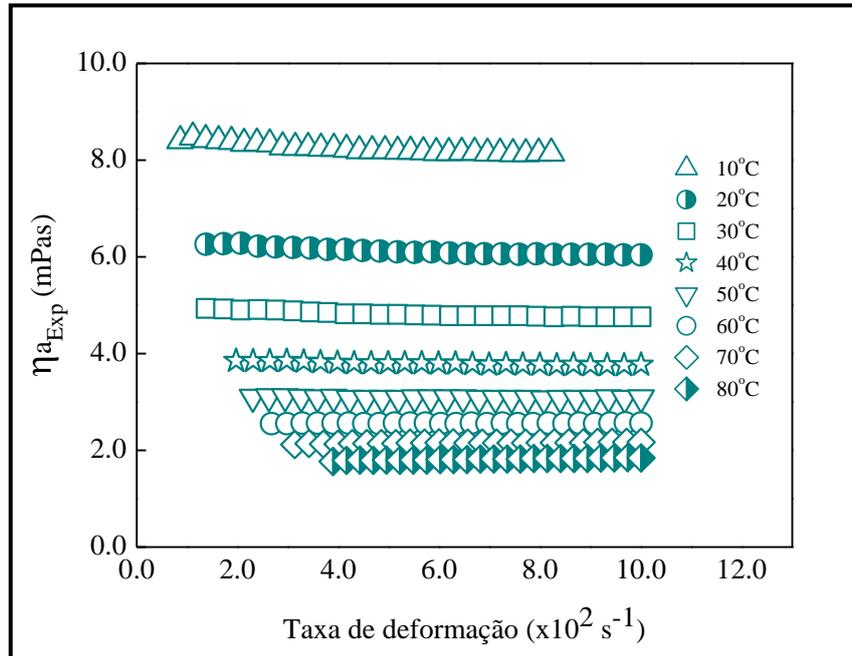
(b)

Figura 5.18: : Reometria do B100 de MB<sub>20:80</sub> em diversas temperatura.

(a) curva de fluxo; (b) curva de viscosidade



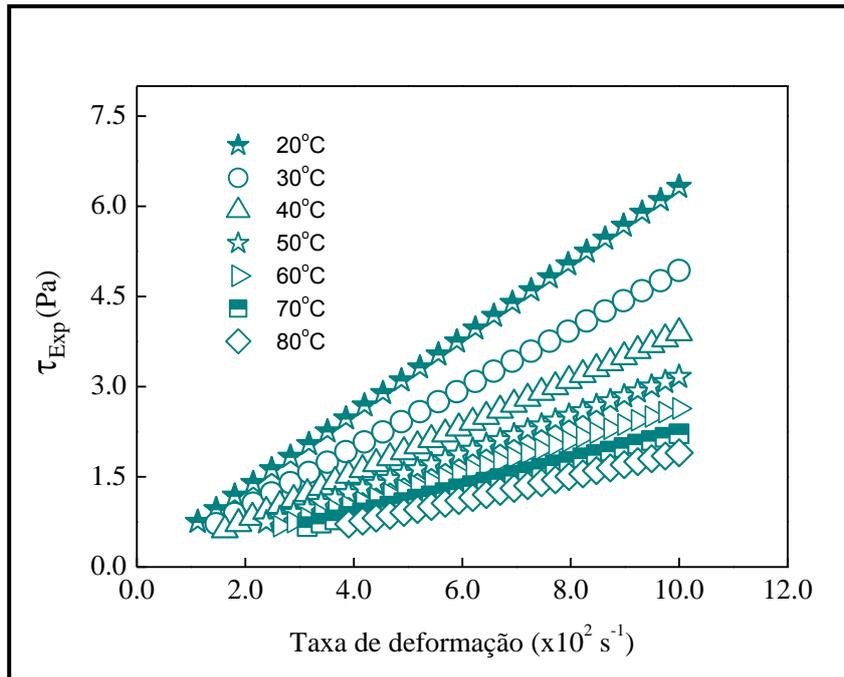
(a)



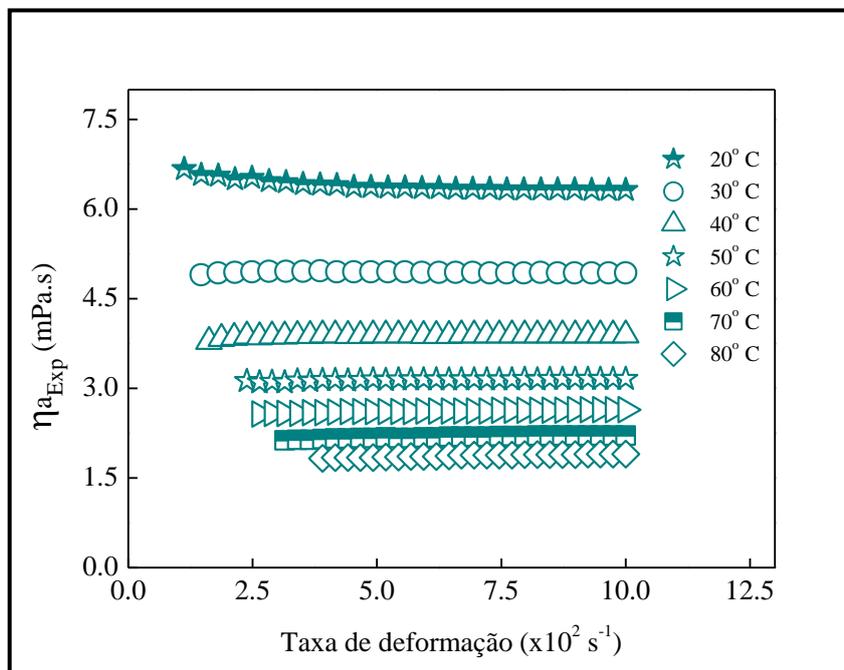
(b)

Figura 5.19: : Reometria do B100 de MB<sub>30:70</sub> em diversas temperatura.

(a) curva de fluxo; (b) curva de viscosidade.



(a)



(b)

Figura 5.20: Reometria do B100 de MB<sub>40:60</sub> em diversas temperatura.

(a) curva de fluxo; (b) curva de viscosidade.

Observando-se as curvas de fluxos construídas para os B100 das Misturas de Biomassas, MB0:100 a MB40:60, Figuras 5.18.a a 5.23.a, chega-se à conclusão que o comportamento reológico desses combustíveis é, provavelmente, referente ao de um fluido newtoniano ( $n=1,00$ ), uma vez, na faixa de temperatura estudada, para todos os casos, obtiveram-se retas com inclinações que variam com a temperatura e cujos prolongamentos passam pela origem. Tal comportamento funcional entre a tensão de cisalhamento e a taxa de deformação indica que a viscosidade aparente do fluido, a uma dada temperatura, não varia com a taxa de deformação assim como que o fluido não apresenta limite de escoamento ou tensão residual,  $\tau_0$  (BIRD et al., 1960; SCHRAMM, 2006).

As curvas de viscosidade obtidas para os B100 das MB0:100 a MB40:60, Figuras 5,18.b-5.23.b, são retas paralelas ao eixo das abscissas em todas temperaturas, indicando, uma vez mais, que o CR desses combustíveis é provavelmente de um fluido Newtoniano. Vale salientar que a discreta variação no valor da viscosidade aparente observada (faixa de variação: 0,5-1%) em todos os combustíveis para valores da taxa de deformação menores ou iguais a  $400 \text{ s}^{-1}$  na faixa de temperatura de  $10^\circ\text{C}$  a  $20^\circ\text{C}$ , o que mostra comportamento de fluido pseudoplástico discreto, pode estar relacionado com uma das propriedades de escoamento a frio dos combustíveis, o ponto de névoa, que representa a temperatura em que se inicia a solidificação dos ésteres metílicos dos ácidos graxos presentes naqueles. Esses combustíveis apresentaram ponto de fluidez igual a  $5^\circ\text{C}$ . Sabe-se que o ponto de fluidez de um combustível representa a temperatura que o fluido deixa de fluir sob a ação da gravidade. Portanto, esses combustíveis devem apresentar ponto de nevoa para temperatura entre  $5^\circ\text{C}$  a  $10^\circ\text{C}$ . Cavalcanti et al. (2013) clamam pontos de nevoa e de fluidez para o biodiesel de sementes de algodão, produzido de forma tradicional, ou seja, usando biomassa desumidificada, em  $7^\circ\text{C}$  e  $2^\circ\text{C}$ , respectivamente. O uso de biomassa úmida na produção de biodiesel pode ter causado a produção de hidrocoloide, não identificados neste trabalho, que podem ter interferido nas propriedades de escoamento a frio desses combustíveis.

A análise visual das curvas de fluxo e viscosidade dos B100 produzidos a partir das misturas de biomassa lipídicas, indica que os comportamentos reológicos desses combustíveis nas faixas de temperaturas de  $30-80^\circ\text{C}$  e  $10-20^\circ\text{C}$  são de fluido Newtoniano e fluido pseudoplástico discreto. Portanto, ajustou-se o modelo de Ostwald-de-Waele ou dos fluidos da potência, Equação 5-1, (Bird et al., 1960; Macosko, 1993) aos dados reométricos obtidos para esses combustíveis, usando os métodos de regressão não-linear e de regressão linear.

$$\tau = k(\dot{\gamma})^n \quad (5-1)$$

Os parâmetros de modelo  $k$  e  $n$  são conhecidos como índices de consistência, relacionado à viscosidade do material a uma dada temperatura, e de comportamento dos materiais, respectivamente.

Ao ajustar-se o modelo de Ostwald-de-Waele aos dados postulou-se a dependência dos parâmetros de modelo com a temperatura ( $T$ ) e com o teor mássico da GRR ( $w_{GRR}$ ) nas MBGRR:OAR, ou seja:  $k = f(T, w_{GRR})$  e  $n = f(T, w_{GRR})$ . Usando-se o método da regressão não linear obteve-se seguintes resultados:

- (a) Para temperatura na faixa de 10-80° C, a relação funcional entre a tensão de cisalhamento e a taxa de deformação ou de cisalhamento pode ser considerada como linear uma vez que o valor do parâmetro  $n$ , para todos os casos, variou, de forma aleatória, na faixa de 0,98 a 1,02, sendo a ordem do erro padrão envolvido nos valores obtidos para esse parâmetro igual a  $\sigma(-4)$ . Pode-se dizer que os B100 nessas temperaturas apresentam comportamento fluidos pseudoplásticos discretos (faixa de temperatura: 10-20°C) e fluidos Newtonianos (faixa de temperatura: 30-80° C), respectivamente. Tal resultado indica a forte tendência do índice de comportamento dos combustíveis ser independente da temperatura e do teor mássico da GRR na  $BM_{GRR:OAR}$ , sendo, portanto, admissível usar-se o valor médio desse parâmetro ( $\langle n \rangle = 1,00$ ) para se obter um modelo generalizado (de fluido newtoniano) para os dados;
- (b) O índice de consistência ( $k$ ) depende da temperatura e do percentual mássico da GRR na mistura de biomassa, confirmando o que se postulou previamente,  $k = f(T, w_{GRR})$ , ou seja: os valores de  $k$  diminuem com a temperatura e aumentam de forma discreta com o aumento do teor mássico de GRR. No entanto, houve alguns casos em que se observou inversão na dependência com relação ao  $w_{GRR}$ , o que pode ser atribuído a metodologia do ajuste.

Com base nesses resultados, ajustou-se o modelo de Ostwald-de-Waele aos dados considerando o comportamento dos fluidos como Newtoniano,  $\langle n \rangle = 1,00$ , usando-se o

método de regressão linear. Os valores estimados para o termo linear da reta foram da ordem de  $O(-5)$ , comprovando que tais fluidos não apresentam tensão residual. Portanto, foram desprezados. Os coeficientes de correlação mínimo e máximo foram obtidos, respectivamente, iguais a 0,99997 e 1,00000. Os valores estimados para o índice de comportamento dos B100 em função da temperatura e do percentual mássico do GRR, assim como os erros associados aos valores, todos da ordem de  $O(-6)$ , estão apresentados na Tabela 5.20.

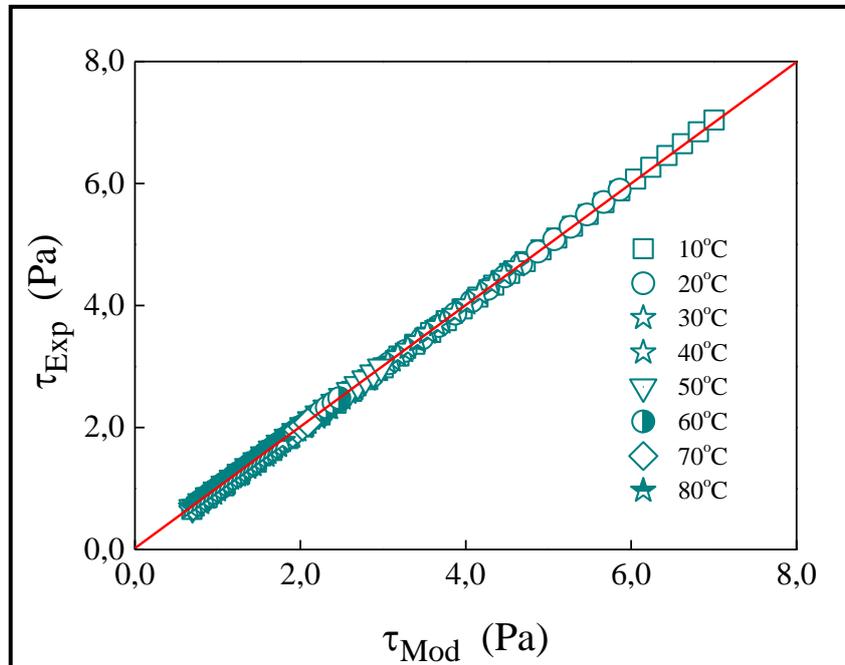
Tabela 5.20 Índice de consistência e erro padrão associado a sua estimativa para os B100 produzidos a partir das  $MB_{GRR-OAR}$  em função da T e da  $w_{GRR}$

T (°C)	K (mPa.s)					
	0,0%	5,0%	10,0%	20,0%	30,0%	40,0%
10,00	$7,62 \pm 7,56$ $\times 10^{-6}$	$7,42 \pm 6,37$ $\times 10^{-6}$	$7,24 \pm 5,82$ $\times 10^{-6}$	$8,05 \pm 9,56$ $\times 10^{-6}$	$8,17 \pm 9,49$ $\times 10^{-6}$	$8,41 \pm 4,32$ $\times 10^{-6}$
20,00	$5,90 \pm 5,90$ $\times 10^{-6}$	$5,58 \pm 5,56$ $\times 10^{-6}$	$5,88 \pm 9,04$ $\times 10^{-6}$	$6,06 \pm 9,60$ $\times 10^{-6}$	$6,07 \pm 8,08$ $\times 10^{-6}$	$6,34 \pm 7,29$ $\times 10^{-6}$
30,00	$4,66 \pm 4,66$ $\times 10^{-6}$	$4,42 \pm 5,21$ $\times 10^{-6}$	$4,47 \pm 2,83$ $\times 10^{-6}$	$4,72 \pm 4,35$ $\times 10^{-6}$	$4,78 \pm 6,13$ $\times 10^{-6}$	$4,94 \pm 1,69$ $\times 10^{-6}$
40,00	$3,68 \pm 5,72$ $\times 10^{-6}$	$3,56 \pm 2,76$ $\times 10^{-6}$	$3,61 \pm 1,62$ $\times 10^{-6}$	$3,81 \pm 2,56$ $\times 10^{-6}$	$3,78 \pm 3,89$ $\times 10^{-6}$	$3,89 \pm 1,32$ $\times 10^{-6}$
50,00	$2,99 \pm 3,18$ $\times 10^{-6}$	$2,91 \pm 1,04$ $\times 10^{-6}$	$3,00 \pm 1,10$ $\times 10^{-6}$	$3,09 \pm 1,08$ $\times 10^{-6}$	$3,08 \pm 1,46$ $\times 10^{-6}$	$3,15 \pm 1,96$ $\times 10^{-6}$
60,00	$2,48 \pm 9,76$ $\times 10^{-6}$	$2,46 \pm 8,91$ $\times 10^{-6}$	$2,48 \pm 8,49$ $\times 10^{-6}$	$2,56 \pm 1,58$ $\times 10^{-6}$	$2,56 \pm 9,20$ $\times 10^{-6}$	$2,53 \pm 2,58$ $\times 10^{-6}$
70,00	$2,08 \pm 1,45$ $\times 10^{-6}$	$2,08 \pm 1,09$ $\times 10^{-6}$	$2,09 \pm 1,39$ $\times 10^{-6}$	$2,18 \pm 2,91$ $\times 10^{-6}$	$2,16 \pm 2,10$ $\times 10^{-6}$	$2,20 \pm 3,59$ $\times 10^{-6}$
80,00	$1,78 \pm 2,20$ $\times 10^{-6}$	$1,87 \pm 2,23$ $\times 10^{-6}$	$1,79 \pm 9,68$ $\times 10^{-6}$	$1,84 \pm 3,17$ $\times 10^{-6}$	$1,82 \pm 3,15$ $\times 10^{-6}$	$1,88 \pm 3,65$ $\times 10^{-6}$

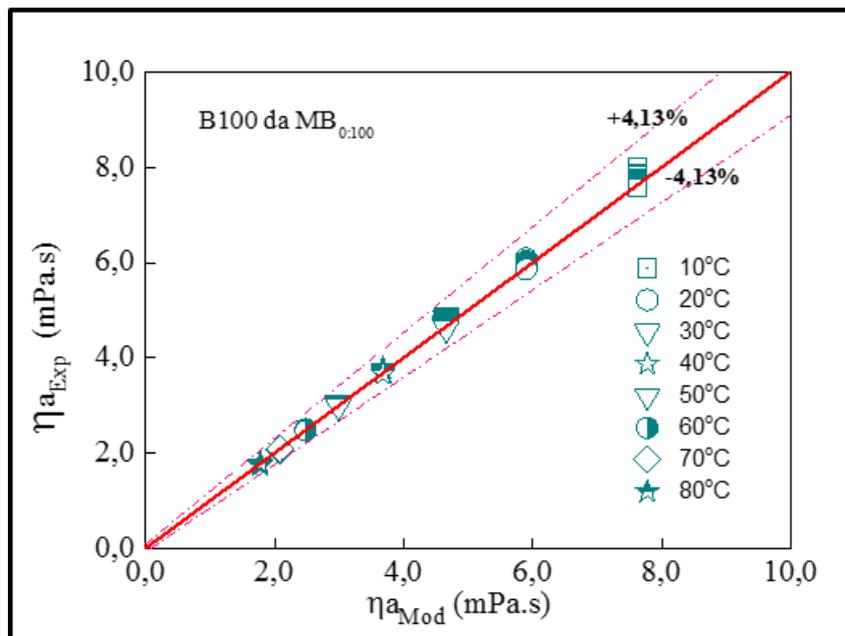
O refinamento da metodologia de ajuste do modelo de Ostwald-de-Waele aos dados reométricos obtidos para os B100 produzidos a partir das  $MB_{GRR-OAR}$ , levou a estimativa dos valores para o parâmetro k (índice de consistência) para todos os B100 em todas temperaturas (Tabela 5.20) com valores para o erro padrão (S) da ordem de  $O(-6)$ , sendo os valores mínimo e máximos para S iguais a  $1,04 \times 10^{-6}$  mPa.s e  $9,76 \times 10^{-6}$  mPa.s, respectivamente.

Testou-se a acuidade do Modelo de Ostwald-de-Waele em representar o CR dos B100 das  $MB_{GRR-OAR}$  calculando-se a tensão de cisalhamento a partir dos valores estimados para k ( $\tau_{Mod}$ ) para cada taxa de deformação experimental, em seguida, calculou-se a viscosidade aparente ( $\eta_{aMod}$ ) a partir da tensão de cisalhamento calculada, e construiu-se os seguintes

gráficos: a)  $\tau_{Exp}$  versus  $\tau_{Mod}$  (Figuras 5.21.a – 5.26.a); b)  $\eta_{aExp}$  versus  $\eta_{aMod}$  (Figuras 5.21.b – 5.26.b).



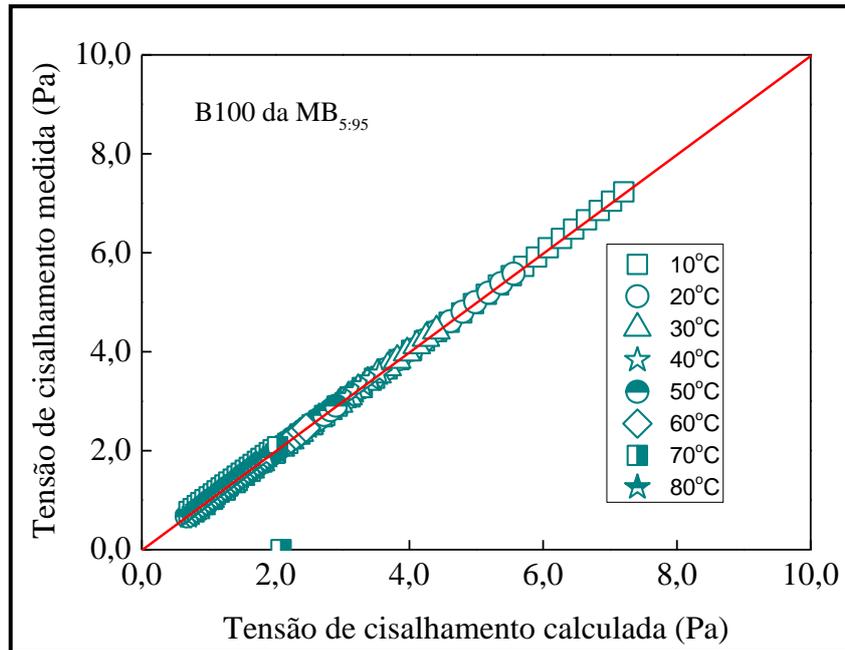
(a)



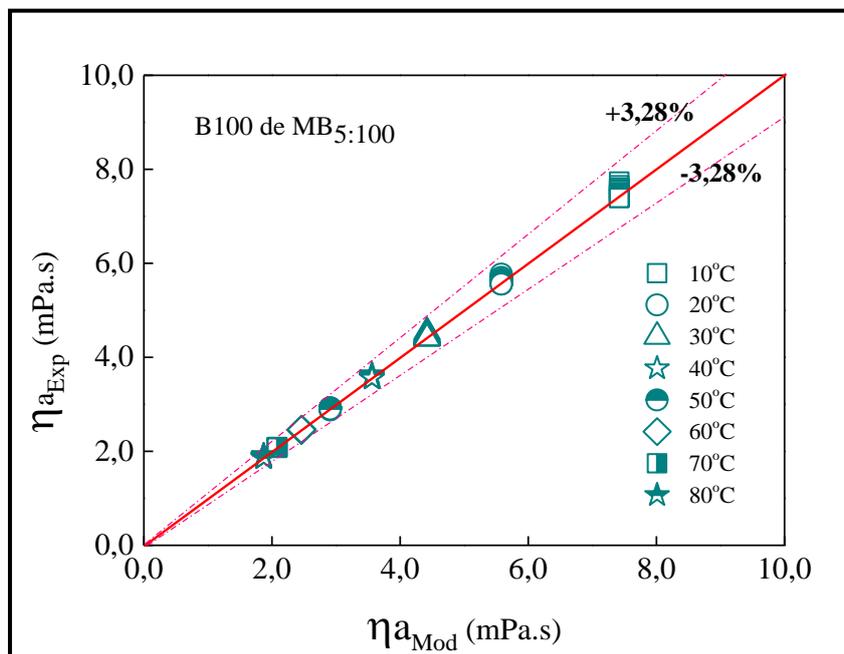
(b)

Figura 5.21 – Validação de modelo para o B100 da MB<sub>0:100</sub>:

(a) Tensão de cisalhamento; (b) viscosidade aparente



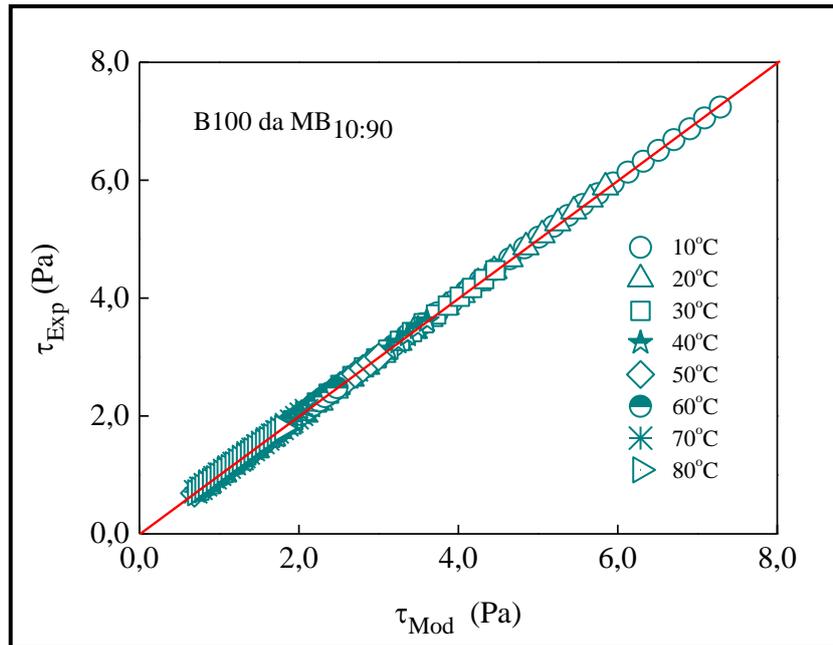
(a)



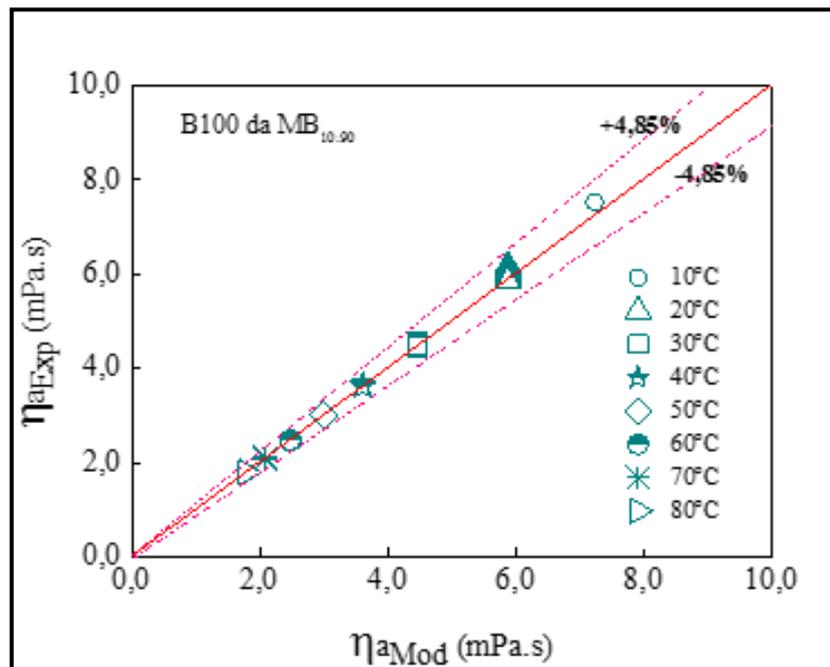
(b)

Figura 5.22 – Validação de modelo para o B100 da MB<sub>5:95</sub>:

(a) Tensão de cisalhamento; (b) viscosidade aparente.



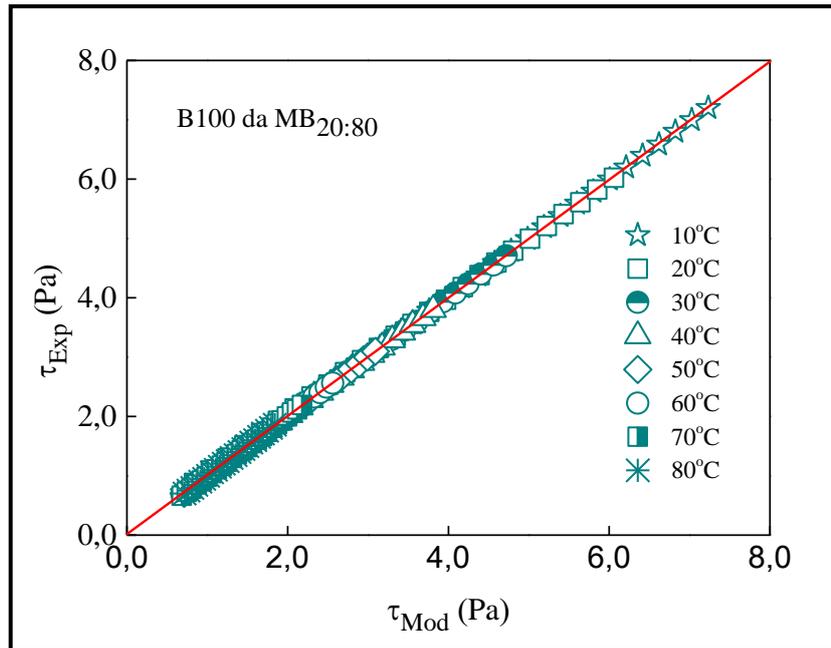
(a)



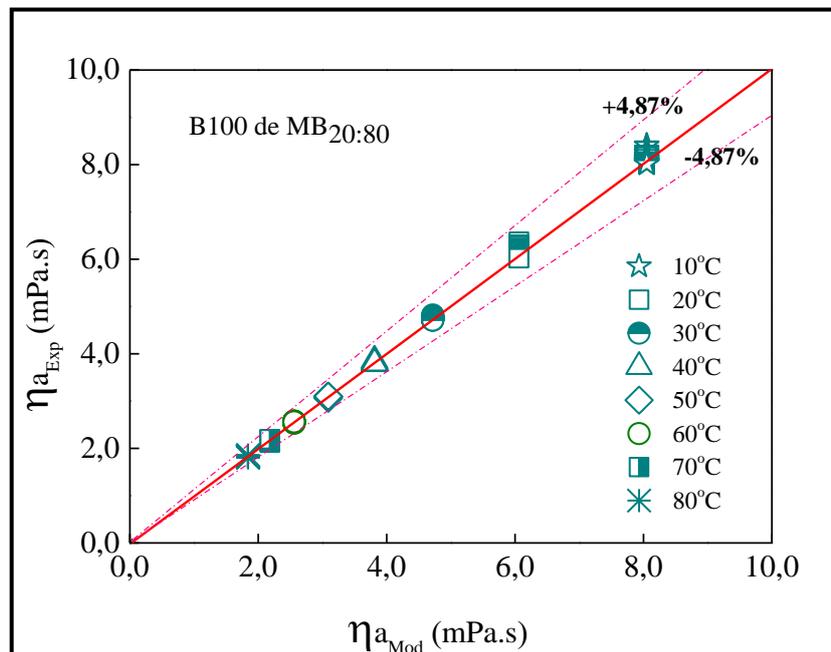
(b)

Figura 5.23 – Validação de modelo para o B100 da MB<sub>10:90</sub>:

(a) Tensão de cisalhamento; (b) viscosidade aparente.



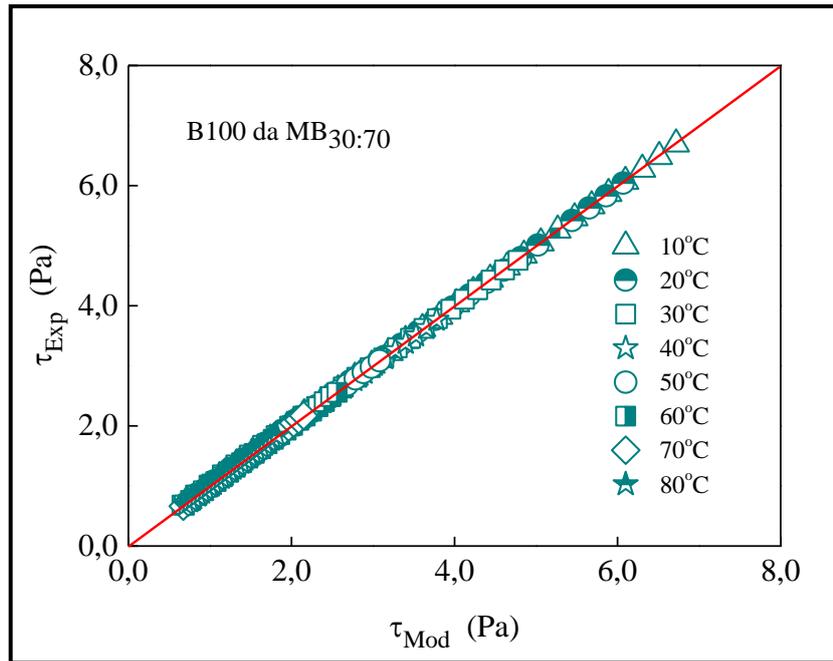
(a)



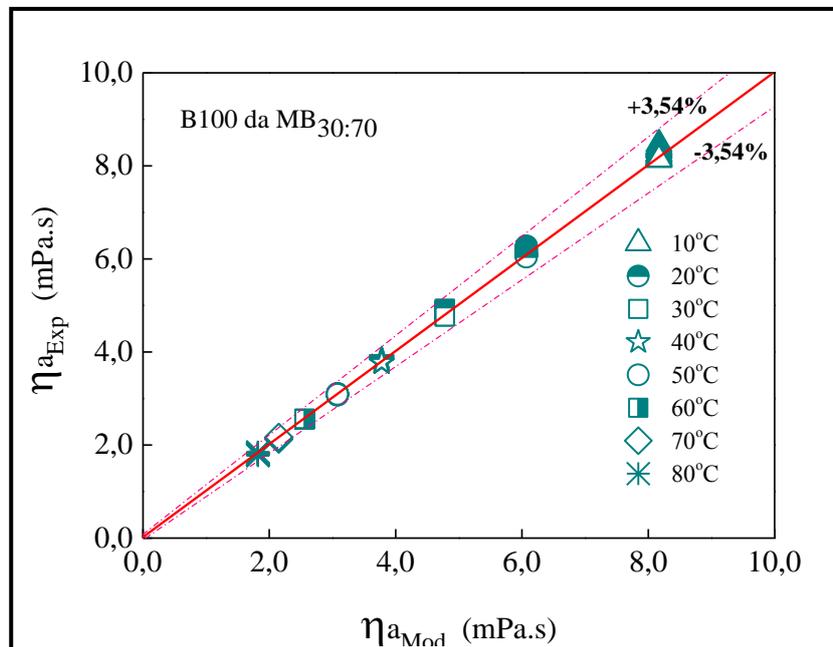
(b)

Figura 5.24 – Validação de modelo para o B100 da MB<sub>20:80</sub>:

(a) Tensão de cisalhamento; (b) viscosidade aparente.



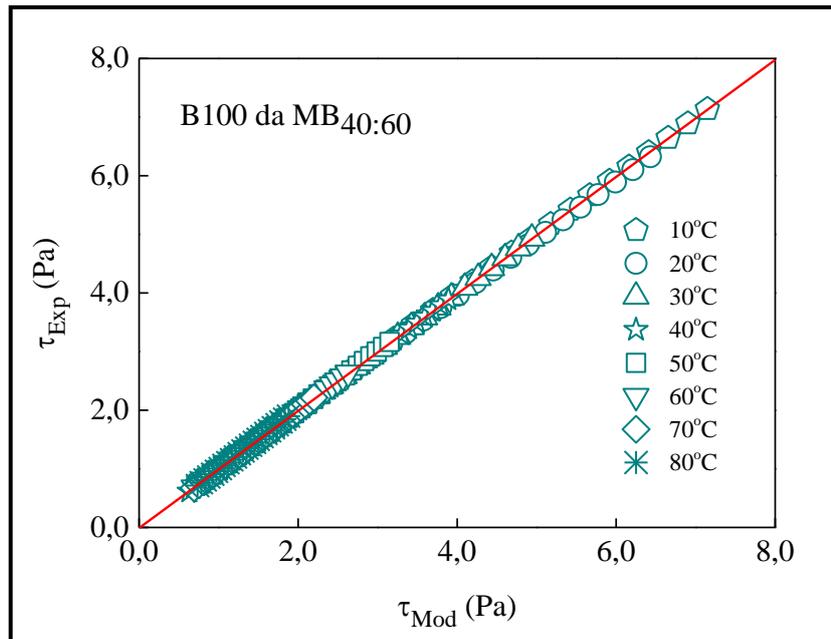
(a)



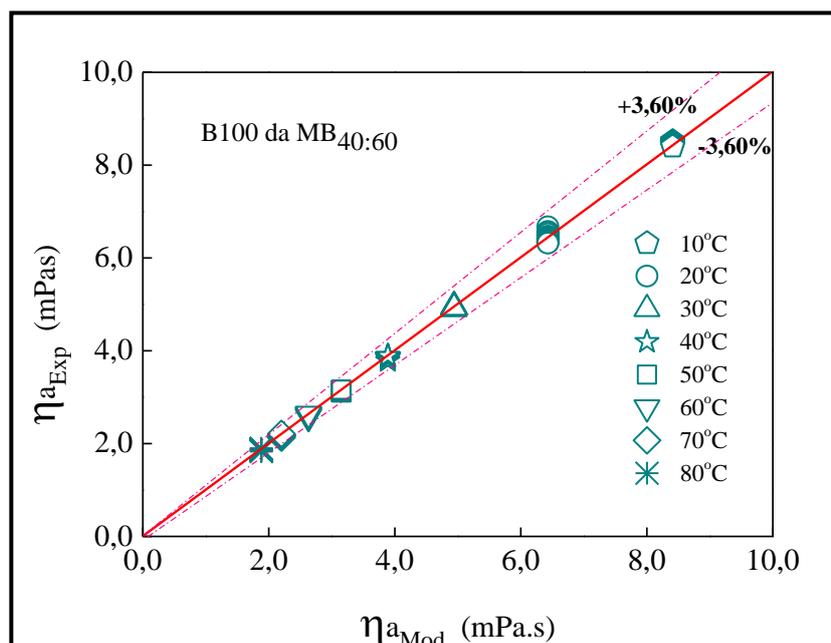
(b)

Figura 5.25 – Validação de modelo para o B100 da MB<sub>30:70</sub>:

(a) Tensão de cisalhamento; (b) viscosidade aparente.



(a)



(b)

Figura 5.26 – Validação de modelo para o B100 da MB<sub>40:60</sub>:

(a) Tensão de cisalhamento; (b) viscosidade aparente.

Os valores estimados para  $k$  estão dentro do postulado quanto as suas dependências funcionais com a temperatura e o teor mássico do GRR na MB<sub>GRR-OAR</sub>:

- a) O índice de consistência apresentou dependência acentuada com a temperatura para a faixa de 10°C a 60°C e discreta para a faixa de 60°C a 80°C, sugerindo uma dependência exponencial entre  $k$  e  $T$  (Figura 5.27). Tal dependência está de acordo com a teoria uma vez que o índice da consistência representa, no caso de fluidos Newtonianos, a viscosidade dinâmica do material. Viscosidade dinâmica de um líquido apresenta decaimento exponencial com a temperatura, representando pelo modelo de Andrade (Reid et al., 1987).

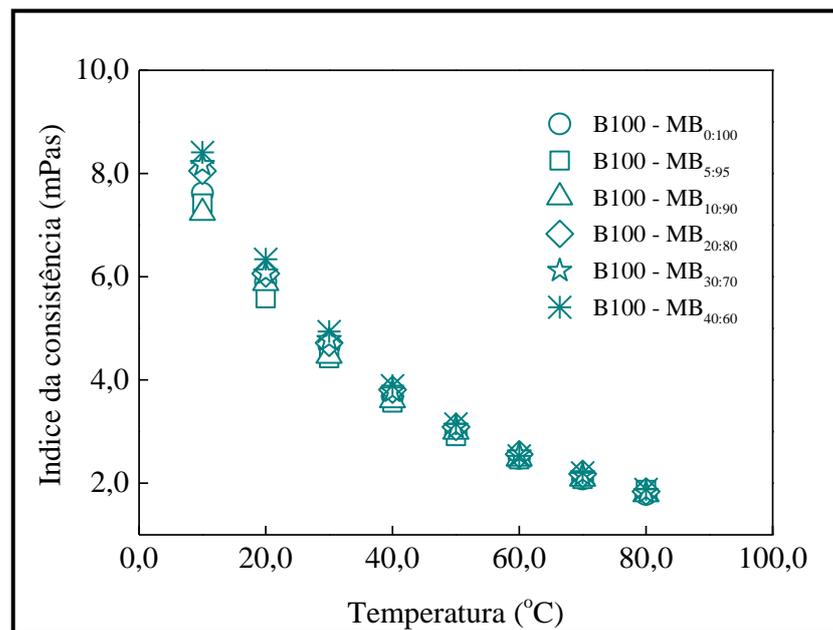


Figura 5.27 - Índice da consistência para os B100 das MB<sub>GRR-OAR</sub> em função da temperatura (faixa: 10-80°C)

- b) O índice de consistência apresentou dependência com o teor mássico de GRR discreta, podendo, provavelmente, aceitável ser considerado, como primeira aproximação, como independente deste parâmetro para temperaturas na faixa de 30°C a 80°C (Figura 5.27). A discreta variação nos valores estimados para  $k$  para as temperaturas de 10°C e 20°C,  $W_{GRR}$  não excedendo a 10%, deve estar possivelmente relacionado com aumento da concentração de cristais de EMAG e/ou outros compostos não identificados associados à polimerização sofrida pelo gordura durante fritura e processo de produção do biodiesel, devido à proximidade do ponto de névoa desses combustíveis. O que confirma o fato do índice de comportamento para todos os combustíveis ter tido valor de 0,98, mostrando o caráter pseudoplástico discreto desses

fluidos naquelas temperaturas quando se ajustou o modelo através de método da regressão não linear.

Ao generalizar-se o comportamento dos combustíveis sendo como o de fluidos newtoniano, gerou valores para a viscosidade aparente ( $\eta_{aMod}$ ), nas condições de temperatura de trabalho, com erros máximo e mínimo variando nas respectivas faixas (4,87% a 3,60%) e (0,00% a 0,02%), o que é perfeitamente aceitável. Salienta-se que para um fluido Newtoniano, a uma dada temperatura, a viscosidade aparente trata-se da viscosidade dinâmica do referido fluido (SCHRAMM, 2006; Cavalcanti, 2013). Validou-se a adequação da generalização de modelo de CR como o fluido newtoniano para a temperatura de 40° C, uma vez que se caracterizou todos os B100 produzidos quanto ao recomendado pelo ANP para viscosidade cinemática ( $\mu_{Vis}$ ), cujos valores foram obtidos de acordo com metodologia recomendada. Para cada temperatura, a viscosidade dinâmica, obtida via reometria e ajuste de modelo, foi convertida em viscosidade cinemática ( $\mu_{Reo}$ ) para todos B100 por meio conceitual que as une, ou seja, dividindo a viscosidade dinâmica pela massa específica obtida experimentalmente. Os valores obtidos para  $\mu_{Vis}$  e  $\mu_{Reo}$  assim como os erros associados estão apresentados na Tabela 5.26. Como pode ser visto, os valores da viscosidade cinemática dos B100 a 40° C obtidos via técnica de reometria associada com uso de modelo generalizado para o CR (fluido newtoniano), representaram adequadamente aqueles obtidos via viscosimetria (considerados os experimentais) uma vez que o erro variou dentro da faixa de 0,00% a 0,81%. Tal resultado valida indiretamente os resultados obtidos para a viscosidade dinâmica, assim como a adequação do modelo de fluido Newtoniano para o CR dos B100 a 40° C.

Tabela 5.21 - Comparação entre  $\mu_{Vis}$  e  $\mu_{Reo}$  a 40° C para os B100

Parâmetro	B100					
	MB <sub>0:100</sub>	MB <sub>5:95</sub>	MB <sub>10:90</sub>	MB <sub>20:80</sub>	MB <sub>30:70</sub>	MB <sub>40:60</sub>
$\mu_{Vis}$ (mm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	4,28	4,12-	4,18	4,39	4,37	4,47
$\mu_{Reo}$ (mm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	4,25	4,11	4,17	4,39	4,35	4,48
S (%)	0,81	0,28	0,28	0,00	0,26	-0,26

## 5.8 PROPRIEDADES FLUIDODINÂMICAS DOS B100

A viscosidade cinemática a 40° C e a massa específica a 20° C são os parâmetros importantes, regulados pela ANP 45 para o biodiesel uma vez que o desempenho do motor a diesel é afetado fortemente por essas propriedades fluidodinâmicas. Biodiesel com alta viscosidade dificulta a atomização do combustível, contribuindo para problemas de ignição à baixas temperaturas. Biodiesel com massa específica apresenta alto o índice de cetano, o que afeta o desempenho do (ALPTEKIN e CANAKCI, 2008). Portanto, neste trabalho, avaliou-se o efeito da temperatura e do teor mássico da gordura residual de restaurante sobre a massa específica e a viscosidade cinemática do B100 das misturas de biomassa produzidos, assim como, ajustou-se os modelos de Liews e de Andrade aos dados obtidos para as respectivas propriedades fluidodinâmicas objetivando gerar banco de dados.

Na Figura 5.28 está apresentado o comportamento da massa específica dos B100 de mistura de biomassa com a temperatura (faixa: 20-80° C) assim como os limites mínimo (850 kg.m<sup>-3</sup>) e máximo (900 kg.m<sup>-3</sup>) a 20° C estipulados para esta propriedade fluidodinâmica pela Norma da ANP 45.

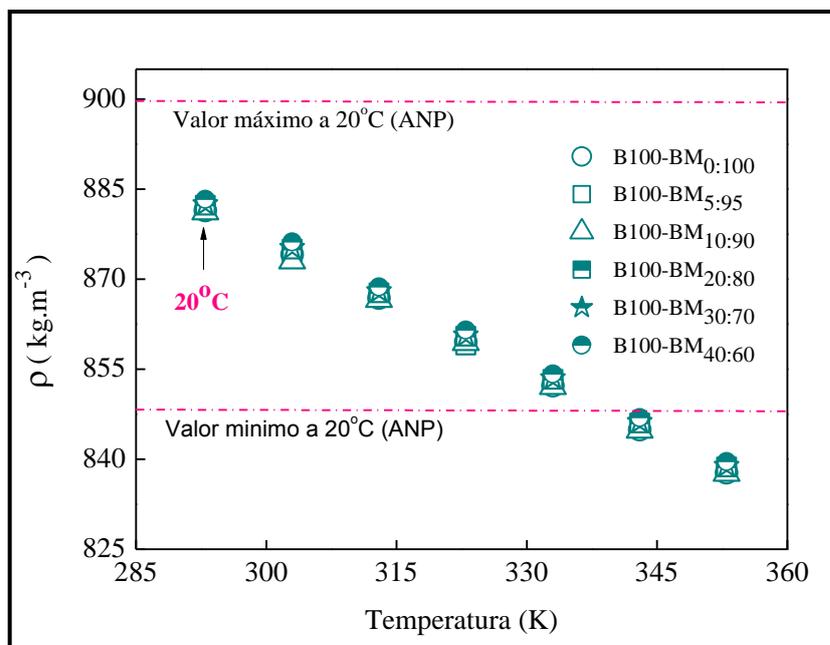


Figura 5.28- Massa específica dos B100 de mistura de biomassa *versus* temperatura.

Como pode ser observado na Figura 5.28, todos os B100 apresentaram valores para a massa específica a 20° C dentro do limite estipulado pela ANP. A massa específica dos B100 produzidos é fortemente afetada pela temperatura. Seus valores decrescem linearmente com o aumento temperatura como previsto na literatura (Reid et al., 1987). Por outro lado, verificou-se que a composição de GRR na mistura de biomassa afetou muito discretamente os valores dessa propriedade fluidodinâmica para as faixas de temperatura (20-80° C) e teor mássico de GRR (0,0-40%), investigadas. Com base nestes resultados, calculou-se, para cada biodiesel, o valor médio da massa específica ( $\langle \rho_{Exp} \rangle$ ) nas referidas temperaturas, gerando um conjunto de dados em que os valores desta propriedade fluidodinâmica que varia apenas com a temperatura. Ajudou-se o modelo de Liews, Equação 5-2 (Reid et al., 1987) a este conjunto de dados, estimou-se os parâmetros do modelo (A e B). Em seguida, calculou-se os valores preditos para a massa específica para cada biodiesel nas respectivas temperaturas, para verificar a adequação do modelo em prever os valores para a massa específica (validação do modelo).

$$\langle \rho_{Exp} \rangle = A + BT \quad (5-2)$$

Os valores estimados para os parâmetros do modelo de Liews para massa específica, erros associados na estimativa desses parâmetros assim como coeficiente de correlação, foram: A: 1094,79 kg.m<sup>-3</sup> (erro associado: 0,48 kg.m<sup>-3</sup>); B: -0,73 kg.m<sup>-3</sup>.K<sup>-1</sup> (erro associado: 0,00148 kg.m<sup>-3</sup>.K<sup>-1</sup>); R<sup>2</sup>: 0,99998. Valores preditos para massa específica médio para cada temperatura foram comparados com valores para massa específica para cada biodiesel para temperaturas na faixa 20-80° C e teor mássico de GRR (Figura 5.29). Estimou-se os erros do modelo em prever valores para as massas específicas. Observou-se que o erro máximo e o mínimo foram os respectivos 0,14% e 0,01%. Estes resultados indicam que o modelo de Liews ajustou-se adequadamente aos dados gerados, representando os valores experimentais com a acuidade mínima de 99,99%.

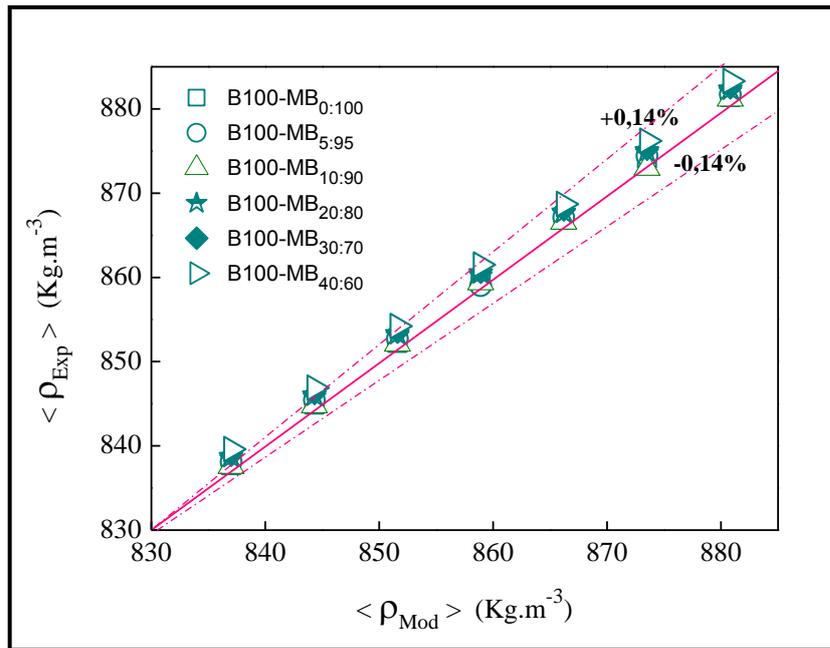


Figura 5.29 – Massa específica média experimental versus massa específica média predita para os B100 para diversas temperaturas (20-80° C)

Os biodiesel produzidos a partir da mistura das biomassas (OAR e GRR) com teor mássico de GRR variando na faixa de 0,0% a 40% apresentaram CR de fluidos pseudoplástico discreto (10-20°C) e newtoniano (30-80°C), foram adequadamente representados como fluidos newtonianos. Para fluidos newtonianos, a viscosidade aparente é mesma que a viscosidade dinâmica ou absoluta (Bird et al., 1960; Cavalcanti et al., 2012). Portanto, a viscosidade dinâmica ( $\eta_{Exp}$ ) do B100 produzido a partir das misturas de biomassa foi obtida pela técnica de reometria, sendo sua dependência com a temperatura mostradas na Figura 5.30. Salienta-se que este método de obter-se a viscosidade absoluta de um fluido só é válido se o fluido for newtoniano devido a questões conceituais que compreende não só conceitos de viscosidades dinâmica e aparente mas principalmente questões de estrutura do material que dita o comportamento reológico dos fluidos. Este método foi validado para a temperatura de 40° C, uma vez que a viscosidade cinemática foi obtida via viscosimetria para atender a questões referentes a normas da ANP. A comparação entre os valores viscosidade cinemática obtida pelo método de viscosimetria ( $\eta_{Exp}$ ) e reometria ( $\eta_{Reo}$ ) associado aos dados de massa específica e conceito entre as viscosidades dinâmica e cinemática, levando a indicação implícita de que o método reométrico é adequado para se obter a viscosidade dinâmica uma vez que o predisse valores com erro na faixa de 3,2% a 7,1%.

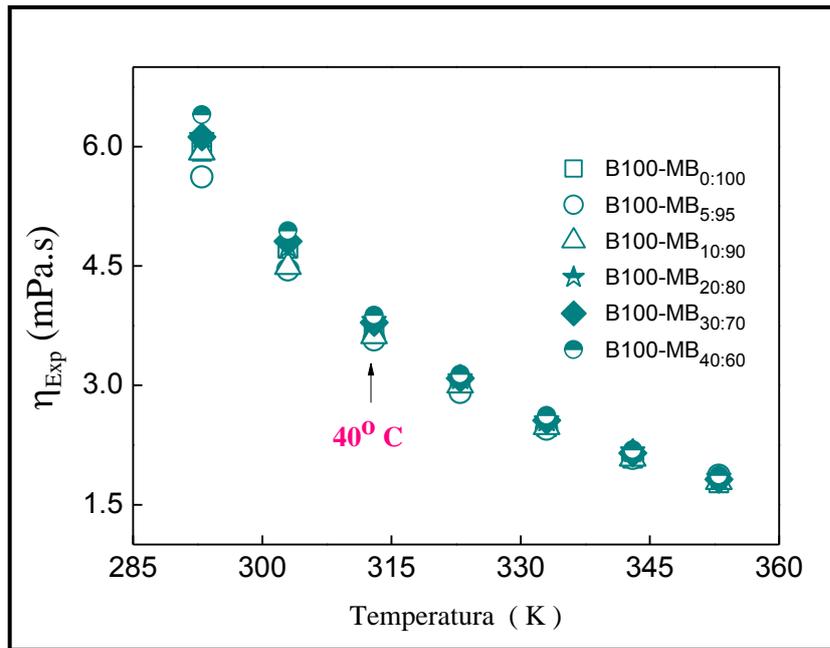


Figura 5.30 – Viscosidade dinâmica dos B100 formulados a partir das misturas de biomassa versus temperatura.

Os resultados apresentados na Figura 5.30 indicam que: a) os valores da viscosidade dinâmica dos B100 decaem exponencialmente com a temperatura; b) o teor mássico da GRR afeta discretissimamente os valores dessa propriedade fluidodinâmica. Estes resultados foram a base para se usar valores médios da viscosidade dinâmica ( $\langle \eta_{Exp} \rangle$ ) para cada temperatura para representar a viscosidade dos biodiesel produzidos a partir das misturas de biomassa (Figura 5.31). O Modelo de Andrade para viscosidade (Equação 5-3) foi ajustado ao esse conjunto de dados usando-se o método de regressão não linear realizado usando-se o Software Oring8.0.

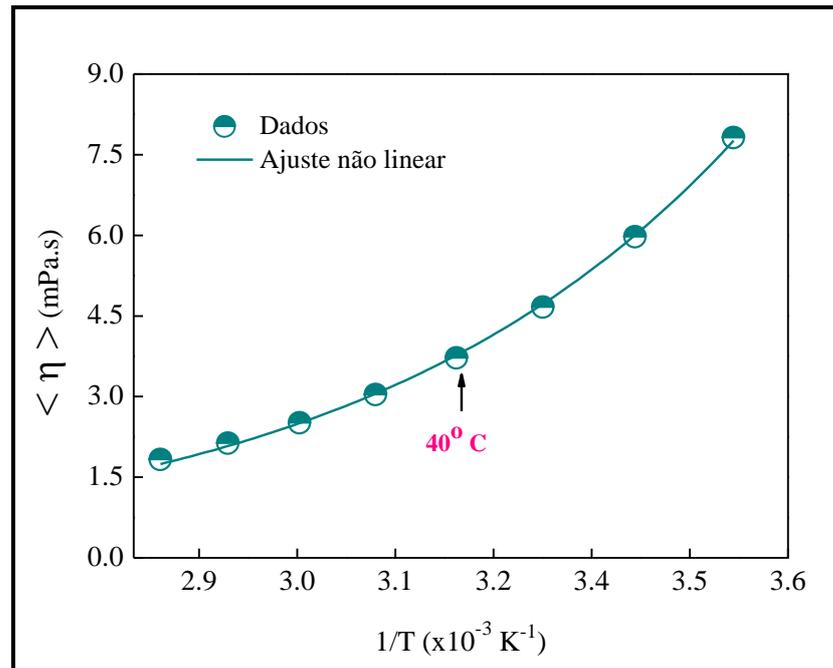
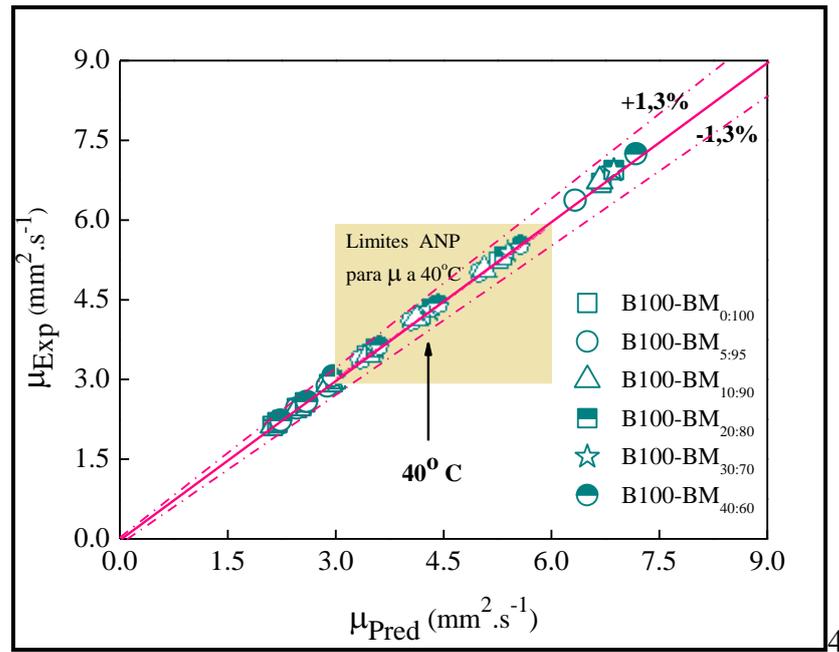


Figura 5.31 – Viscosidade dinâmica média dos B100 produzidos a partir da mistura de biomassa versus inverso da temperatura

$$\eta_{\text{Exp}} = A_A \exp\left(\frac{B_A}{T}\right) \quad (5-33)$$

O conjunto de dados gerado para a viscosidade dinâmica média dos B100 formulados a partir da mistura de biomassa foi utilizado para se calcular os valores para viscosidade cinemática ( $\mu_{\text{Exp}}$ ). Na Figura 5.2 observa-se a comparação desses valores com os obtidos para a viscosidade cinemática média ( $\langle \mu_{\text{Pred}} \rangle$ ) dos B100 para uma dada temperatura.

Figura 5.32–  $\mu_{Exp}$  versus  $\langle \mu_{Pred} \rangle$

## 6 CONCLUSÃO

É de grande relevância Conclusão e/ou Considerações Finais de todas as pesquisas científicas haja vista que reportam concisamente o aporte teórico, a metodologia e os resultados e discussão realizados durante a execução das mesmas. Daí, a necessidade imperiosa de contemplar todos os objetivos, quais sejam; Geral e Específicos que foram os norteadores para o desenvolvimento deste trabalho. Procurando ser o mais fiel possível ao exposto, foram assim elaboradas:

- ✓ Foi possível produzir biodiesel através da transesterificação alcalina em um único estágio a partir de misturas de biomassas de baixa qualidade (óleo de algodão e óleo residual de fritura em diferentes proporções.
- ✓ A partir da caracterização das biomassas é possível constatar que o óleo de algodão refinado encontra-se dentro das especificações regulamentadas pela ANVISA. Já para o óleo residual de fritura, foi observada uma consonância com resultados reportados pela literatura. As matérias-primas lipídicas (óleo de algodão / óleo residual de fritura) foram avaliadas de acordo com as propriedades físico-químicas, onde apontaram a viabilidade da aplicação do material graxo como fonte de triacilgliceróis sem a necessidade de tratamento prévio.
- ✓ Foram obtidas misturas de biomassas de baixa qualidade que foram preparadas nas proporções mássicas (óleo refinado de algodão: óleo de fritura): 95:5; 90:10; 80:20; 70:30 e 60:40. Tais misturas foram devidamente caracterizadas, sendo consideradas viáveis como matéria prima para a produção do biodiesel.
- ✓ Os produtos da transesterificações alcalinas em um único estágio das misturas de biomassa não atenderam as especificações regulamentadas pela ANP 45, cujo valores obtidos para o teor de ésteres totais foram inferiores a 96,5% quando utilizados as condições reacionais de RM (6:1); Wt Cat (0,7%); Temperatura (40°C); Agitação (640 rpm) durante 1 h.
- ✓ O estudo estatístico realizado através do planejamento fatorial  $2^4$  com ponto central, apontou para uma condição ótima de obtenção de biodiesel para a mistura de 60:40 cujo teor de ésteres totais máximo foi de 97,8%. Tal resultado foi alcançado para os valores máximos dos parâmetros: temperatura (50 °C), razão molar álcool:óleo (9:1), massa de catalisador (0,9%) e velocidade de agitação (640 rpm) durante 1h de reação.

- ✓ Aplicando-se a melhor condição do Planejamento Fatorial  $2^4$  com ponto central às demais misturas de biomassas (95:5; 90:10; 80:20 e 70:30), foram obtidos biodiesel com teores de ésteres dentro das especificações da regulamentação da ANP 45.
- ✓ Os ensaios de estabilidade oxidativa apontaram períodos de induções inferiores aos preconizados pela resolução ANP 45, quando da adição das diferentes concentrações do óleo essencial de alecrim. Para o aditivo BHT na concentração de 3000 ppm, foi constatado que as misturas MB<sub>30:70</sub> e MB<sub>10:90</sub> se enquadram nas especificações.
- ✓ A avaliação do comportamento reológico dos biodiesel produzidos a partir de todas as misturas (MB<sub>0:110</sub> a MB<sub>40:60</sub>) apontaram a possibilidade de se tratar de um fluido Newtoniano onde  $n=1,00$ . Outrossim, as curvas de viscosidade corroboram para esta assertiva, apesar de que nas faixas de temperatura de 10°C a 20°C evidenciou-se uma discreta variação no valor da viscosidade, o que aponta um comportamento de um fluido pseudoplástico discreto.

## 6.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- ✓ Produzir B100 de misturas com biomassa seca;
- ✓ Estudar etapas da separação B100/glicerina para se avaliar a influência da água contida na matéria-prima;
- ✓ Trabalhar com condições operacionais superiores a mais eficiente (obtida para biodiesel da mistura de biomassa 40/60%);
- ✓ Estudar as propriedades de escoamento a frio do B100 da mistura de biomassa assim como métodos de melhoramento;
- ✓ Utilizar energia solar como fonte energética para a produção do biodiesel em único estágio nas condições estudadas neste trabalho;
- ✓ Produzir biodiesel nas condições estudadas a partir de diversas misturas de matérias primas de baixa qualidade.

## REFERÊNCIAS

ABRAPA. Disponível em: <<http://www.abrapa.com.br/estatisticas/Paginas/Algodao-no-Mundo.aspx>> Acesso em: 17 ago. 2016.

AGÊNCIA NACIONAL DA VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA), Resolução RDC nº 482, de 13 de outubro de 1999, que dispõe sobre o regulamento técnico para fixação de identidade e qualidade de óleos e gorduras vegetais. **Diário Oficial da União**, Brasília-DF, 13 de out. de 1999.

AGÊNCIA NACIONAL DA VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA), Resolução RDC nº 270, de 22 de setembro de 2005, que dispõe sobre o regulamento técnico para óleos vegetais e gorduras vegetais e creme vegetal. **Diário Oficial da União**, Brasília-DF, 23 de set. de 2005.

AGÊNCIA NACIONAL DA VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA), Resolução RDC nº 270, de 22 de setembro de 2005, que dispõe sobre a aprovação do regulamento técnico para óleos vegetais, gorduras vegetais e creme vegetal. No Art 4º Revoga-se as disposições em contrário, em especial a Resolução ANVS/MS nº. 482/99 e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, Brasília-DF, 23 de set. de 2005.

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP), Resolução nº 45, de 25 de agosto de 2014, que dispõe sobre a especificação do biodiesel contida no Regulamento Técnico da ANP nº 3 de 2014 e as obrigações quanto ao controle da qualidade a serem atendidas pelos diversos agentes econômicos que comercializam o produto em todo território nacional. **Diário Oficial da União**, Brasília-DF, 26 de ago. de 2014.

AKGÜN, N.; ISCAN, E. Effects of process variables for biodiesel production by transesterification”. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 109, p. 486, 2007.

ALAMSYAH, R., TAMBUNAN, A. H., PURWANTO, Y. A., KUSDIANA, D. Comparison of static-mixer and blade agitator reactor in biodiesel production. *Agric. Eng. Inter.: the CICR E journal*. Manuscript 1566, 12, 1, 2010.

ALBUQUERQUE, G. A., PONTES, A. S. G. C., SOUZA, M. A. F., ROSENHAIM, R., BICUDO, T. C., SANTOS, I. M. G., SOUZA, A. G. Compatibilidade do comportamento reológico dos biodieseis de canola, peixe e da mistura binária. In: CONGRESSO DA REDE BRASILEIRA DE TECNOLOGIA DE BIODIESEL. II, **Anais...** 2007.

ALI, Y.; HANNA, M. A. Alternative diesel fuels from vegetable oils. **Bioresource Technology**. v. 50, p. 153-163, 1994.

ALMEIDA NETO, J. A. DE et al. Projeto Bio-Combustível: processamento de óleos e gorduras vegetais in natura e residuais em combustíveis tipo diesel. In: ENCONTRO DE ENERGIA NO MEIO RURAL, 3., 2000, Campinas. **Anais...** São Paulo, 2000.

ALMEIDA, M. F.; FERRAZ, C. A.; DIAS, J. M. Using mixtures of waste frying oil and pork lard to produce biodiesel. **Proceedings of World Academy of Science: Engineering & Technolog**, v. 46, p. 258, 2008.

AMARAL, Daniel Furlan. **Desmistificando o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel – A visão da indústria brasileira de óleos vegetais**. 2009. 21f. - Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais (ABIOVE) – Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel. São Paulo, 2009.

ARANDA, D. et al. The use of acids niobium oxide and zeolite catalysts for esterification reactions. **Journal of Physical Organic Chemistry**. v. 22, p. 709-716, 2009.

ASTARITA, Giovanni. **Mass transfer with chemical reaction**. 1. Ed. Elsevier, London, 1967.

ATHALYE, S., SHARMA-SHIVAPPA, R., PERETTI, S., KOLAR, P., & DAVIS, J. P., Producing biodiesel from cottonseed oil using *Rhizopus oryzae* ATCC #34612 whole cell biocatalysts: Culture media and cultivation period optimization. **Energy for Sustainable Development**. v. 17, n. 4, p. 331-336, 2013.

AZCAN, N, DANISMAN A. Microwave assisted transesterification of rapeseed oil **Fuel**, V.87, p. 1781–1788, 2008

AZEREDO, W.A. **Otimização da produção de biodiesel metílico a partir de óleos de fritura residuais (OFR)**. (Dissertação Mestrado) – Universidade Federal de Goiás, GO, Instituto de Química, 2014.

BAKHSHI, N.N.; DALAI, A.K.; MEHER, L.C.; KULKARNI, M.G.; ISSARIYAKUL, T. Biodiesel production from mixtures of canola oil and used cooking oil. **Chemical Engineering Journal**, v. 140, n. 1-3, p. 77–85, 2008.

BAKIR, E. T. & FADHIL A. B. Production of biodiesel from chicken frying oil. **Pak. J. Anal. Environ. Chem**. v.12, n. 1 & 2, p.95-101, 2011.

BALAT, M. Potential alternatives to edible oils for biodiesel production – A review of current work. **Energy Conversion and Management**, v. 52, n. 2, p. 1479-1492, 2011.

BARNWAL, B. K.; SHARMA, M. P. Prospects of biodiesel production from vegetable oils in India. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 9, p. 363, 2005.

BARROS NETO, B., SCARMINIO, I. S., BRUNS, R. E. in **Como Fazer Experimentos: Pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**, 3ª ed., Ed.: Unicamp, Campinas, 2007. 480p.

BENCHMARKING of biodiesel fuel standardization in East Asia. **Biodiesel Fuel Trade Handbook**. p. 1-196, 2010. Disponível em: <[http://www.eria.org/EAS-ERIA\\_Biodiesel%20Fuel%20Trade\\_Handbook\\_2010.pdf](http://www.eria.org/EAS-ERIA_Biodiesel%20Fuel%20Trade_Handbook_2010.pdf)> Acesso em: 17 ago. 2016.

BERNARDES, O. L.; LANGONE, M. A. P.; MERÇON, F. Produção de biodiesel através da transesterificação do óleo de soja por via química e enzimática. In: ENCONTRO DA SBQ. XI. **Anais...** Rio de Janeiro, 2007.

BIRD, R. B. STEWARD, W. E.; LIGHTFOOT, E. N.; **Transport Phenomena**, Wiley: Singapore, 1960.

BOOCOCK, D.G. Fast one-phase oil Rich processes for the preparation of vegetable oil methyl Esters. **Biomass Bioenerg.** V. 11(1), P. 43-50, 1996

BORDADO, J. M.; BERKEMEIER, R.; MENDES, J.F.; RAPOSO, I.; CORREIA, M.J.N.; FELIZARDO, P. Production of biodiesel from waste frying oils. **Waste Management**, v. 26, n° 5, p. 487-494, 2006.

BOUCHER, M. B.; WEED, C.; LEADBEATER, N. E.; WILHITE, B. A. Pilot scale two-phase continuous flow biodiesel production via novel laminar flow reactor-separator. **Energy Fuels**, v. 23, p. 2750, 2009.

BRASIL. Agência Nacional da Vigilância Sanitária (ANVISA), **Resolução RDC nº 482, de 23 de setembro de 1999**. Disponível em: [http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/a2190900474588939242d63fbc4c6735/RDC\\_482\\_1999.pdf?MOD=AJPERES](http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/a2190900474588939242d63fbc4c6735/RDC_482_1999.pdf?MOD=AJPERES). Acesso em: 12/01/2014.

BRASIL. Agência Nacional da Vigilância Sanitária (ANVISA), **Resolução RDC nº 270, de 22 de setembro de 2005**. Disponível em: <http://www4.anvisa.gov.br/base/visadoc/CP/CP%5B8994-1-0%5D.pdf> Acesso em: 19/07/2016.

BRASIL. Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). **Resolução nº 45 de 25.8.2014**, 2014b. Disponível em: [http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes\\_anp/2014/agosto/ranp%2045%20-%202014.xml](http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2014/agosto/ranp%2045%20-%202014.xml). Acesso em: 15/11/2014.

BRASIL. Lei nº 13.263 de 24 de setembro de 2014. Dispõe sobre os percentuais de adição de biodiesel ao óleo diesel comercializado no território nacional. **Diário Oficial da União**, Brasília-DF, 24 de mar. de 2016.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia (MME). **Lei 13263**, 2016. Disponível em: <http://www.brasil.gov.br/infraestrutura/2016/07/brasil-produziu-mais-de-1-5-milhao-de-m3-de-biodiesel>, com informações do Ministério de Minas e Energia [https://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/\\_ato2015-2018/2016/lei/113263.htm](https://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2015-2018/2016/lei/113263.htm)

BREGUEJE, Cláudio Rogério. **Uso de catalisadores heterogêneos na obtenção de biodiesel a partir de óleo de Jatropha**. Curcas L. Maputo, Universidade Eduardo Mondlane, departamento de química, 2013.

BROCK, J., NOGUEIRA, M. R., ZAKRZEWSKI, C., CORAZZA, F. C., CORAZZA, M. L., OLIVEIRA, J. V. Determinação experimental da viscosidade e condutividade térmica de óleos vegetais. **Ciênc. Tecnol. Aliment.**, 28(3): 564-570, 2008.

CABRAL, S. P.; PINHO, R. S.; FELIX, L. P. HARAND, W. Palmeiras Nativas – Fontes Promissoras para Óleo Vegetal. **SEMINÁRIO BIODIESEL FONTE DE ENERGIAS DAS OLEAGINOSAS: Evolução do Cenário e Novas Perspectivas no Brasil**. II, Recife-PE, 2007

CAI, Z., WANG, Y., TENG, Y., CHONG, K.A., WANG, J., ZHANG, J., YANG, D.E. A two-step biodiesel production process from waste cooking oil via recycling crude glycerol esterification catalyzed by alkali catalyst. **Fuel Processing Technology** 137 186–193, 2015.

CAMARGO NETO. Disponível em <http://www.suinculturaindustrial.com.br/imprensa/setor-de-suinos-aposta-em-novos-mercados/20090407-084809-3609>> Acesso em: 17 ago. 2016.

CANDEIA, R. A. **Biodiesel de soja: síntese, degradação e misturas binárias**. 2008. 150 f. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2008.

CAO, P., DUBÉ, M. A., TREMBLAY, A. Y. “High-purity fatty acid methyl ester production from canola, soybean, palm and yellow grease lipids by means of membrane reactor”. *Biomass Bioenergy*, **32**, 1028, 2008;

CARRUTHERS S. P. Book review: Vegetable oil fuels. Proceedings of international conference on plant and vegetable oils as fuel, Fargo, North Dakota, USA, August, 1982: American Society of Agricultural Engineers, Michigan. 1982. 400 pp. Price: £ 17□50. *Agricultural Systems*. v. 13, n° 2, p. 126-127.

CASTRO, H. F.; MENDES, A. A.; SANTOS, J. C. Modificação de óleos e gorduras por biotransformação. *Química Nova*, v. 27, n° 1, p. 146, 2004.

CAVALCANTI, Luiz Antônio Pimentel. **Reologia de Biodiesel de origens diversas e das misturas de diesel/biodiesel**. 2008. 193f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2008.

CENTENARO, G. S.; FURLAN, V. J. M.; SOUZA-SOARES, L. A. Gordura de frango: alternativas tecnológicas e nutricionais. *Revista Semina – Ciências Agrárias*. v. 29, n° 3, p. 619-630, 2008.

CETINKAYA, M.; KARAOSMANOGLU, F. Optimization of base-catalyzed transesterification reaction of used cooking oil. *Energy & Fuels*, Washington, v.18, n.6, p.1888-1895. 2004.

CHAI, M., TU, Q., LU, M., YANG, Y.Y. Esterification pretreatment of free fatty acid in biodiesel production, from laboratory to industry. *Fuel Processing Technology* 125 (2014) 106–113

CHARPENTIER, C. “Process intensification by miniaturization”. *Chemical Engineering Technology*, v. 28, p. 255, 2005.

CHIU, S. et al. Reduction of CO<sub>2</sub> by a high-density culture of *Chlorella* sp. in a semicontinuous photobioreactor. *BioresourceTechnology*. v. 99, p. 3389–3396, 2008.

CHRISTENSEN, E.; MCCORMICK, R. L. Long-term storage stability of biodiesel and biodiesel blends. *Fuel Processing Technology*. v. 128, p. 339-348, 2014.

CHRISTI Y. Research review paper - Biodiesel from microalgae. *Biotechnology Advances*. v. 25, p. 294-306, 2007.

CHRISTOFF, P. **Produção de biodiesel a partir do óleo residual de fritura comercial estudo de caso: Guaratuba, litoral paranaense**. (Dissertação de Mestrado) Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento, Curitiba, PR: - LACTEC 2007.

CHU, Y. H.; SEO, Y. C.; PRIMATA, M. Effect of alkali catalyst on biodiesel production in South Korea from mixtures of fresh soybean oil and waste cooking oil. **Journal of Material Cycles and Waste Management**, v.15, n. 2, p. 223-228, 2013

CLAUSS, J. “Interesterificação de óleo de palma”. **Óleos & Grãos**, 5(28), 31,1996;

CORSINI, M. S.; JORGE, N. Perfil de ácidos graxos e avaliação da alteração em óleos de fritura. **Química Nova**, v. 31, n. 5, p. 956-961, 2008.

D’Oca M.G.M; Haertel P.L; Moraes D.C, Callegaro F.J.P; Kurtz M.H.S, Primel E.G,Clementin R.M, Morón-Villarreyes J.A. Base/acid-catalyzed FAEE production from hydroxylated vegetable oils. **Fuel** v.90, p. 912–916, 2011

DA SILVA, P. L. M. **Estudo da catálise básica na obtenção de biodiesel a partir do óleo residual de fritura**. 2014. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) – Bacharelado em Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, 2014.

DA SILVA, T. A. R.; Neto, W. B. Estudo da redução da acidez do óleo residual para a produção de biodiesel utilizando planejamento fatorial fracionado. **Revista Virtual de Química**. v. 5, nº 5, p. 828-839, 2013.

DA SILVA, T.A.R., **Biodiesel de óleo residual: produção através da transesterificação por metanólise e etanolise básica, caracterização físico-química e otimização das condições reacionais**. (Tese de Doutorado), Programa Multi Institucional de Doutorado em Química, Uberlândia, MG: UFG/UFMS/UFU: 2011.

DARNOKO, D., CHERYAN, M. Kinetics of **palm oil transesterification in a batch reactor**. *Journal of the American Oil Chemists Society*, v. 77(12), p.1263-1267, 2000

DE BARROS, A. M. F. **Estudo da aditivção do biodiesel**. 2012. 98 f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química do Instituto Superior Técnico da Universidade Federal de Lisboa, 2012.

DERMIRBAS, A. Comparison of transesterification methods for production of biodiesel from vegetable oils and fats”. **Energy Conversion Management**. v. 49, p. 125, 2008

DI SERIO, M. et al. From homogenous to heterogeneous catalysts in biodiesel production. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. v. 46, p. 6379, 2007.

DIB, F. H. **Produção de Biodiesel a partir de óleo residual reciclado e realização de testes comparativos com outros tipos de biodiesel e proporções de mistura em um motorizador**. 2010. 118f. (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira da Universidade Estadual Paulista “ Júlio de Mesquita Filho”. Pato Branco, 2014.

DOELL, R.; KONAR S. K.; BOOCOOCK D. G. B. Kinetic parameters of a homogenous transmethylation of soybean oil. **J. Am. Oil Chem. Soc.** V. 85, p. 271–276, 2008.

DORADO, M.P.; ARNAL, J.M.; GÓMEZ, J.; GIL, A.; LOPEZ, F.J. The effect of a waste vegetable oil blend with diesel fuel on engine performance. **Transactions of the ASAE**, St. Joseph, v.45, v.3, p.519-523, 2002.

DOSSIÊ Antioxidantes. **Food Ingredients Brasil**, Revista nº6, p. 16-30, dez. 2008/jan. 2009. Disponível em: < <http://www.revista-fi.com/materias/83.pdf>> Acesso em: 17 ago. 2016.

EMBRAPA 2003. Disponível em: <<https://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Algodao/AlgodaoAgriculturaFamiliar/subprodutos.htm>> Acesso em: 17 de ago. 2016

ENCINAR, J.M.; GONZÁLES, J.F.; RODRÍGUEZ, J.J.; TEJEDOR, A. Biodiesel fuels from vegetables Oils: Transesterification of *Cynara cardunculus* L. oils with ethanol. **Energy & Fuels**. v. 19, p. 443-450, 2002.

FAESPENAR, Disponível em <<http://www.faespsenar.com.br/faesp/pagina/exibe/faesp/produtos/frango-de-corte/704>> Acesso em: 17 ago. 2016.

FERNANDES, D. M.; SERQUEIRA, D. S.; PORTELA, F. M.; ASSUNÇÃO, R. M. N.; MUNOZ, R. A. A.; TERRONES, M. G. H. Preparation and characterization of methyl and ethyl biodiesel from cottonseed oil and effect of tert-butylhydroquinone on its oxidative stability. **Fuel**, v. 97, n. 0, p. 658-661, 2012

FERNANDES, J. I.M. et al. Resíduo gorduroso da indústria de óleos vegetais em substituição ao óleo de soja em rações para frango de corte. **Archives of Veterinary Science**. v. 7, nº 2, p. 135, 2002.

FERRÃO, M.F.; LARA, L. R. S.; TRINDADE, M. M.; MOCELLIN, R.; SOUZA R.C. Used frying oil biodiesel production: experimental factorial design and multivariate analysis. **Tecno-lógica**, v.13, nº1, p.19-24, 2009.

FERREIRA, M. O. **Purificação da glicerina bruta obtida a partir da transesterificação do óleo de algodão**. (Dissertação de Mestrado), Departamento de Engenharia Química, Natal, UFRN, 2009.

FOGLIA, T.; NELSON, L.; DUNN, R.; MARMER, W. Low-temperature properties of alkyl esters of tallow and grease. **Journal of the American Oil Chemists' Society (JAOCS)**. v. 74, nº 8, p. 951-955, 1997.

FOOD INGREDIENTS BRASIL **Dossiê Antioxidantes**. Revista eletrônica nº6 (2009), disponível em <http://www.revista-fi.com/materias/83.pdf> Acesso em : 22/07/2016

FRASCARI, D. et al. A pilot-scale study of alkali-catalyzed sunflower oil transesterification with static mixing and mechanical agitation. **Energy Fuels**. v. 22, p.1493, 2008.

FRASCARI, D. et al. Utilization of static mixers in the oil transesterification reaction for biodiesel production. In: AICHE (AMERICAN INSTITUTE OF CHEMICAL ENGINEERS) ANNUAL MEETING. **Anais...** New York, 2009

FRASCARI, D., ZUCCARO, M., PAGLIANTI, A., PINELLI, D. Optimization of mechanical agitation and evaluation of the mass-transfer resistance in the oil transesterification reaction for biodiesel production. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. v. 48, p. 7540, 2009.

FREEDMAN, B., BUTTERFIELD, R. O.; PRYDE, E. H. Transesterification kinetics of soybean oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society (JAOCS)**. v. 63, nº 10, p. 1375-1380, 1986.

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 (JAOCS)**. v. 61, nº 10, p. 1638-1643, 1984.

FROHLICH, A., RICE, B. The preparation and properties of biodiesel grade methyl ester from waste cooking oil. **Minutes of the activity meeting of the IEA**, p. 11–18. 1995.

FU, J.; TURN, S. Q.; TAKUSHI, B. M.; KAWAMATA, C. L. Storage and oxidation stabilities of biodiesel derived from waste cooking Oil. **Fuel**. v. 167, p. 89–97, 2016.

FURUTA, S.; MATSUHASHI, H.; ARATA, K. Biodiesel fuel production with solid superacid catalysis in fixed bed reactor under atmospheric pressure. **Catalysis Communications**. v. 5, p. 721, 2004.

GERIS, R.; SANTOS, N. A. C.; AMARAL, B. A.; MAIA, I. S.; CASTRO, V. D.; CARVALHO, J. R. M. Biodiesel de soja - reação de transesterificação para aulas práticas de química orgânica. **Rev. Química Nova**, vol.30, n 5, São Paulo, 2007.

GERPEN, J. V. et al. Subcontractor Report: Biodiesel Production Technology. **NREL: National Renewable Energy Laboratory** – NRE/SR-510-36244. Colorado, USA 2004.

GHADGE, S. V., RAHEMAN, H. Biodiesel production from mahua (*Madhuca indica*) oil having high free fatty acids, **Biomass and Bioenergy**, v. 28, p.601–605, 2005.

GOTO, S., OGUMA, M. & CHOLLACOOOP, N., 2010. **EAS-ERIA Biodiesel Fuel Trade Handbook**. East Asia: ERIA Research Project Working Group on “Benchmarking of Biodiesel Fuel Standardization [disponível on-line em: [http://eria.org/pdf/Publication/Others/EAS-ERIA%20BFTH2010/BIODIESEL\\_FUEL\\_QUALITY.pdf](http://eria.org/pdf/Publication/Others/EAS-ERIA%20BFTH2010/BIODIESEL_FUEL_QUALITY.pdf)]

GOTO, Shinichi. **Benchmarking of Biodiesel Fuel Standardization in East Asia**. ed. ERIA Research Project Working Group. 2009.

GRABOSKI, M. S.; MCCORMICK, R. L. Combustion of fat and vegetable oil derived fuel in diesel engines. **Progress in Energy and Combustion Science**. v. 24, nº 1, p. 125, 1998.

GUADIX, E. M.; GUADIX, A. GARCÍA-MORENO, P. J.; ALMEIDA, V. F. Biodiesel production from mixtures of waste fish oil, palm oil and waste frying oil: Optimization of fuel properties. **Fuel Processing Technology**, v.133, p. 152–160, 2015

GURR, M. I.; HARWOOD, J. L. “**Lipid Biochemistry: An introduction**”; 4<sup>th</sup> ed. Chapman e Hall: Londres, 162-243, 1996;

HÁJEK, M.; SKOPAL, F.; MACHEK, J. Simplification of separation of the reaction mixture after transesterification of vegetable oil. **Journal of Lipid Science and Technology**. v. 110, p. 347, 2008.

HELWANI, Z. et al. Technologies for production of biodiesel focusing on green catalytic techniques: A review. **Fuel Processing Technology**. v. 90, p. 1502, 2009.

HILER, E. A. Proceedings of international conference on plant and vegetable oils as fuel. G. Pratt, G. Quick, L. Backer, K. Kaufman and D. Zimmerman (Editors). ASAE Publ. 4-82, American Society of Agricultural Engineers, American Technical Publishers, Herts., 1982. 400 pp., £17.50/US\$23.50. ISBN 0-91615046-1. **Energy in Agriculture**. v. 3, p. 258-259, 1984.

HIMMELSBACH, W., D. HOULTON, D., ORTIEB, D., LOVALLO, M. New advances in agitation technology for exothermic reactions in very large reactors. **Chemical Engineering Science**. v. 61, p. 3044, 2006.

HOLANDA, A. Biodiesel e inclusão social: Óleo vegetal como combustível, Brasil; Bioenergia, Brasil; Fonte alternativa de energia, Brasil; Inclusão Social, Brasil. Relatório aprovado pelo Conselho de Altos Estudos e Avaliação Tecnológica. In: **CÂMARA DOS DEPUTADOS – COORDENAÇÃO DE PUBLICAÇÃO**. Brasília, 2004.

INNOCENTINI, M. D. M. O processo industrial de produção de B100. In: **Jornada Científica da UFSCar**, 7, São Paulo, São Carlos, 2007.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ (BRASIL). **Métodos físico-químicos para análise de alimentos**. 4(1ª edição digital). ed. Instituto Adolfo Lutz: São Paulo, 2008. Disponível em: <[http://www.crq4.org.br/sms/files/file/analisedealimentosial\\_2008.pdf](http://www.crq4.org.br/sms/files/file/analisedealimentosial_2008.pdf)> Acesso em: 17 ago. 2016.

INSTITUTO DE ECONOMIA AGRÍCOLA (IEA) 2010. Disponível em <http://www.iaea.gov.br/out/trabalhos.php?tipo=avancada&codAutor=905&buscaBox=&limitStart=121&limitSize=10&total=364> Acessado em 21/06/2011

JACOBINA, M. C. M., PENHA, B. F., FRAGA, I. M. **Síntese de biodiesel produzido a partir da transesterificação de blendas de óleo de algodão e de soja**. 8º Simpósio Nacional de Biocombustíveis, 2015, Cuiabá – Mato grosso ISBN 978-85-85905-11-8

JOSHI, R. M.; PEGG, M. J. Flow properties of biodiesel fuel blends at low temperatures. **Fuel**. v. 86, p. 143-151, 2007.

KAUR, M.; ALI, A. Ethanolysis of waste cottonseed oil over lithium impregnated calcium oxide: Kinetics and reusability studies. **Renewable Energy**. v. 63, p. 272-279, 2014.

KESKIN, A., GURU, M., ALTIPARMAK, D., AYDIN, K., “Using of cotton oil soapstock biodiesel–diesel fuel blends as an alternative diesel fuel”, **Renew. Energy**, V.33 (4), P 553-557, 2008

KNOTHE, G. Review: Some aspects of biodiesel oxidative stability. **Fuel Processing Technology**. v. 88, p. 669-677, 2007.

KNOTHE, G. **Fuel Process Technol.** 2007. 88, 6694. 2007.

KNOTHE, G., GREPEN, J., KRAHI, J., RAMOS, L. P. “ **Manual de biodiesel**”. Editora Edgard Blücher”, Curitiba/Brasil, 2006;

KORUS, R.A., HOFFMAN, D.S., BAM, N., PETERSON, C.L., DROWN, D.C. Transesterification process to manufacture ethyl ester of rape oil. The Proceedings of the First Biomass Conference of the Americas: **Energy, Environment, Agriculture, and Industry, Burlington**, v. 2, p. 815-822, 1993.

KRISNANGKURA, K.; YIMSUNWAN, T.; PAIRINTRA, R. An empirical approach in predicting biodiesel viscosity at various temperatures. **Fuel**. v. 85, p. 107, 2006.

KULKARNI, M.G.; DALAI, A.K.; BAKHSHI, N.N. Transesterification of canola oil in mixed methanol/ethanol system and use of esters as lubricity additive. **Bioresource Technology**. v. 98, p. 2027-2033, 2007.

LAM, M. K.; LEE, K. T.; MOHAMED, A. R. Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: a review. **Biotechnology Advances**. v. 28, p. 500, 2010.

LANG, X.; DALAI, A. K.; BAKHSHI, N. N.; REANEY, M. J.; HERTZ, P. B. Preparation and characterization of bio-diesel from various bio-oils. **BioresourceTechnology**. v. 80, p. 53-62, 2001.

LAURENZI, F.; CORONEO, M.; MONTANE, G.; PAGLIANT, A.; MAGELLI, F. Hydrodynamics of immiscible liquid-liquid dispersions in stirred vessels. In: EUROPEAN CONFERENCE ON MIXING, 13<sup>th</sup>. **Anais...** Londres, 2009.

LEE, I.; JOHNSON L. A.; HAMMOND E. G. Use of branched-chain esters to reduce the crystallization temperature of biodiesel. **Journal of the American Oil Chemists' Society (JAOCS)**. v. 72, n° 10, p. 1155-1160, 1995.

LEEVIJIT, T. et al. Performance test of a 6-stage continuous reactor for palm methyl ester production. **Bioresource Technology**. v. 99, n° 1, p. 214-221, 2008.

LEUNG, D. Y. C.; GUO, Y. Transesterification of neat and used frying oil: Optimization for biodiesel production. **Fuel Processing Technology**. v. 87, n° 10, p. 883-890, 2006.

LEVIJIT, T., TONGURAI, C., PRATEEPCHAIKUL, G., WISUTMETHANGOON, W., "Performance test of a 6-stage continuous reactor for palm methyl ester production", **Bioresour. Technol.**, 99, 214, 2008;

LIANG, Y. C.; MAY, C. Y.; FOON, C.S.; NGAN, M. A.; HOCK, C. C.; BASIRON, Y. The effect of natural and synthetic antioxidants on the oxidative stability of palm diesel, **Fuel**, v. 85, p. 867-870, 2006.

LIM, S.;TEONG, L.K. Recent trends, opportunities and challenges of biodiesel in Malaysia: an overview. **Renewable and Sustainable Energy Reviews** V.14, P.938-954, 2010

LIMA JÚNIOR, J. C. ; CONEJERO, M. A. ; NEVES, M. F. ; CASTRO, L. T. . Biodiesel in Brazil: a comparative analysis of competitiveness of some vegetable oil's supply chains. In: ANNUAL WORLD FORUM & SYMPOSIUM INTERNATIONAL FOOD AND AGRIBUSINESS MANAGEMENT ASSOCIATION. **Anais...** Monterey, USA, 2008.

LIMA, A. E. A. et al. Estudo Térmico do Biodiesel Etílico de Óleo de Peixe e Caracterização Físico-Química do Biodiesel e das Misturas. In: CONGRESSO DA REDE BRASILEIRA DE TECNOLOGIA DE BIODIESEL, II, 2007, Brasília. **Anais...** Distrito Federal: 2007.

LIMA, J. R.; NASSU, R. T. “Substitutos de gorduras em alimentos: características e aplicações”. **Química Nova**, 19(2), 127, 1996;

LÖHRLEIN, H. P.; JIMÉNEZ, M. D. R. Biofuel from used cooking oil for the public transport of Valencia. In: WORLD CONFERENCE AND EXHIBITION ON BIOMASS FOR ENERGY AND INDUSTRY. 1<sup>st</sup>. **Anais...** Sevilla, 2000.

MA, F.; HANNA, M. A. Biodiesel production: a review. **Bioresource Technology**, v. 70, n. 1, p. 1-15, 1999.

MACHADO, G. C.; CHAVES, J. B. P.; ANTONIASSI, R. Composição em ácidos graxos e caracterização física e química de óleos hidrogenados de coco de babaçu. **Revista Ceres**. v. 53, nº 308, p. 463, 2006.

MACLEOD, C. S.; HARVEY, A. P., LEE, A. F.; WILSON, K. Evaluation of the activity and stability of alkali-doped metal oxide catalysts for application to an intensified method of biodiesel production. **Chemical Engineering Journal**. v. 135, p. 63-70, 2008.

MAHDAVI V.; MONAJEMI, A. “Optimization of operational conditions for biodiesel production from cottonseed oil on CaO-MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> solid base catalysts,” **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 45, nº. 5, pp. 2286–2292, 2014

MARQUES, G. G.; JOSEPH JR.; H. Biodiesel: visão da indústria automobilística. O futuro da indústria. In: **MINISTÉRIO DO DESENVOLVIMENTO, INDÚSTRIA E COMÉRCIO EXTERIOR.:** Biodiesel. Brasília, DF.: CNI/IEL, p.127-136, 2006.

MATH, M. C.; KUMAR, S. P; CHETTY, S. V. Technologies for biodiesel production from used cooking oil – A review. **Energy for Sustainable Development**. v. 14, nº 4, p. 339-345, 2010.

MELO, A J. O. **Transesterificação de ácidos graxos do óleo de algodão a partir de catalisadores mássicos à base de cálcio de origem biológica** (Dissertação de Mestrado). Departamento de Engenharia Química, Recife, PE: UFPE 2014.

MELO, J. C. Produção de biodiesel de óleo de oiticica. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE TECNOLOGIA DE BIODIESEL, 2, 2007, Brasília, **Anais**. Brasília: MCT/ABIPTI, 2006, p. 165-167, Distrito Federal-Brasil, 2006.

MELO, J. C., BRADER, J. W., CAMPOSA, R. J. A., PACHECO, J. G. A., SCHULER, A. R. P., STRAGEVITICH, L. “Avaliação Preliminar do Potencial do Pinhão Manso para a Produção de Biodiesel” **Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel, 2006, Brasília. Anais**. p. 198-203, v. 2, Distrito Federal, 2006.

MELO, J. C.”Produção de biodiesel de óleo de oiticica”. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE TECNOLOGIA DE BIODIESEL, 2, 2007a, Brasília, DF. **Anais**. Brasília, DF.: MCT/ABIPTI, 2006, p. 165-167;

METTING-JR F. B. Biodiversity and application of microalgae. **Journal of Industrial Microbiology**. v. 17, nº 5, p. 477-489, 1996.

MITTELBAACH, M.; TRITTHART, P. Diesel fuel derived from vegetable oils, III. Emission tests using methyl esters of used frying oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**. v. 65, nº 7, p. 1185-1187, 1988.

MONTERO, G.; STOYTICHEVA, M. **Biodiesel – Quality, Emissions and by-Products**. ed. InTech, 2011.

MORETTO, E.; FETT, R. **Tecnologia de Óleos e Gorduras Vegetais na Indústria de Alimentos**. São Paulo - Varela: 1998.

MORRISON, Robert Thornton; BOYD, Robert Neilson. **Química Orgânica**. 16. ed. Fundação Calouste Gulbenkian, 2011.

MOSER, B. Biodiesel production, properties, and feedstocks. **In Vitro Cellular & Developmental Biology - Plant**, v. 45, n. 3, p. 229-266, 2009.

MURGEL, Michele Ferreira. **Cápsulas de óleo de peixe: Percepção da dosagem e finalidade de consumo**. 2010. 100f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Ciências na Área de Saúde Pública (Subárea: Saúde, Trabalho e Meio ambiente) da Escola Nacional de Saúde Pública Sérgio Arouca/Fiocruz, Rio de Janeiro, 2010.

NABI, N.; RAHMAN, M.; AKHTER, S., Biodiesel from cotton seed oil and its effect on engine performance and exhaust emissions, **Appl Therm Eng**, V. 29, p. 2265–2270, 2009

NOGUEIRA, L. A. H.; PIKMAN, B. Biodiesel: Novas Perspectivas de Sustentabilidade. **Conjuntura & Informação (Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis)**. nº 19, p. 1-4, 2002.

OLIVEIRA, R.S.; SILVA, E. A.; RODRIGUES, P. R. P; SOUZA, S.N.M. Avaliação da ação antioxidante de produtos naturais no biodiesel B100 (glycinemax). **Engevista**, V. 16, n. 3, p.410-419, 2014. Disponível em: <http://www.uff.br/engevista/seer/index.php/engevista/article/viewArticle/487> Acesso em: 28/07/2016.

PEREIRA, N.G., PEREIRA, C.S., GONSALVES, C.R., FRAGA, I.M. **Síntese de biodiesel a partir das blendas dos óleos de mamão e óleo residual**. 55º Congresso Brasileiro de Química, 2015. ISBN 978-85-85905-15-6

PÉREZ, HOMERO E. B. Biodiesel de Microalgas. In: **Instituto de Pesquisas energéticas e Nucleares – IPEN**. v. 119, 2007.

PETERSON, C. L.; REECE, D. L.; THOMPSON, J .C.; BECK, S. M.; Chase, C. Ethyl ester of rapeseed used as a biodiesel fuel – a case study. **Biomass and Bioenergy**. v. 10, p. 331-336, 1996.

PRÁ, M. C. DE, CUNHA JR., A., ABREU, P. G., HIGARASHI, M. M. Transesterificação alcalina de resíduos de gorduras animais para obtenção de biodiesel. SIMPÓSIO INTERNACIONAL SOBRE GERENCIAMENTO DE RESÍDUOS ANIMAIS GERAÇÃO DE ENERGIA A PARTIR DE RESÍDUOS ANIMAIS (SIGERA). I. **Anais...** Florianópolis, 2009.

- PREDOJEVIC, Z. J. The production of biodiesel from waste frying oils: A comparison of different purification steps. **Fuel**. v. 87, p. 3522–3528, 2008.
- PUTUN, E.; PUTUN, A. E.; OZBAY, N.; KILIÇ, M.; UZUN, B. B. Biodiesel production from waste frying oils: Optimization of reaction parameters and determination of fuel properties. **Energy**, v. 44, n°1, p. 347-351, 2012
- QIU, Z.; ZHAO, L.; WEATHERLEY, L. Process intensification technologies in continuous biodiesel production. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**. v. 49, p. 323, 2010.
- QUEIROZ, M. S. Biocombustíveis e a economia brasileira. Conferência Nacional de Bioenergia. **Anais...** São Paulo, 2007.
- RAMADHAS, A S.; JAYARAJ, S.; MURELEEDHARAN, C. Biodiesel production from high AGL rubber seed oil. **Fuel**. v. 84, n° 4, p. 335-340, 2005.
- RAMALHO, V. C.; JORGE, N. Antioxidantes utilizados em Óleos, Gorduras e Alimentos Gordurosos. **Química Nova**, v. 29, n. 4, 755-760, 2006.
- RAMIREZ-ORTIZ, J.; MEDINA-VALTIERRA, J. Biodiesel production from waste frying oil in sub- and supercritical methanol on a zeolite Y solid acid catalyst. **Frontiers of Chemical Science and Engineering**, v.7, n° 4, p. 401–407, 2013
- RAMOS, L. P. “Conversão de óleos vegetais em biocombustíveis alternativos ao diesel convencional”. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE SOJA, 1999. Londrina. **Anais...**, Londrina: Emprapa-Soja, p. 233, 1999;
- RAMOS, L.P. Aspectos técnicos sobre o processo de produção de biodiesel. In: SEMINÁRIO PARANAENSE DE BIODIESEL. **Anais...** 1, Londrina, 2003.
- RAO, N. V. R., BAIRD, M. H. I., HRYMAK, A. N., WOOD, P. E. Dispersion of high-viscosity liquid-liquid systems by flow through SMX static mixer elements. **Chemical Engineering Science**. v. 62, p. 6885, 2007.
- RASHID, U.; ANWAR, F.; KNOTHE, G. Evaluation of biodiesel obtained from cottonseed oil. **Fuel Processing Technology**. v. 90, p. 1157–1163, 2009.
- RATHOD, V. K.; CHARPE, T. W. Biodiesel production using waste frying oil. **Waste Management**, v. 31, n°1, p. 85-90, 2011.
- REAY, D. The role of process intensification in cutting greenhouse gas emission. **Applied Thermal Engineering**. v. 28, p. 2011-2019, 2008.
- RIOS, M. A. F. **Síntese de um Antioxidante Fosforado a partir do Cardanol Hidrogenado**. (Dissertação de Mestrado), Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Fortaleza, CE: UFCE 2004.
- RODRÍGUEZ-REINARES, A.; GONZÁLEZ, J. F.; ENCINAR, J. M. Biodiesel from Used Frying Oil. Variables Affecting the Yields and Characteristics of the Biodiesel. **Industrial e Engineering Chemistry Research**, v. 44, P. 5491-5499, 2005

SANTACESARIA, E., TESSER, R., DI SERIO, M., GUIDA, M., GAETANO, D., GARCIA, A. E CAMMAROTA, F.: “Comparison of different reactor configuration for reduction of acidity in raws materials for biodiesel production”. **Ind. Eng. Chem. Res.**, 46, 8355, 2007

SANTOS, A.G.D.; **Avaliação da Estabilidade Térmica e Oxidativa dos Biodiesel de Algodão, Girassol, Dendê e Sebo Bovino**. (Dissertação de Mestrado). Universidade Federal do Rio Grande do Norte, UFRN, 2010.

SARMENTO, S. M. **A systematic investigation of the hydrodynamic and mass transfer characteristics of the co-current downflow contactor opering in fixed-bed mode**. 1995. Thesis (doctorate) - Univesity of Birmingham (BGHAMU), Grã-Bretanha-UK, 1995.

SCHWAB, A. W.; BAGBY, M. O.; FREEDMAN, B. Preparation and properties of diesel fuels from vegetable oils. **Fuel**. v. 66, nº 10, p. 1372-1378, 1987.

SECCO, W.; FERREIRA, E. S, HASHIMOT, E. H. Produção de biodiesel a partir de gordura de frango. In: ENCONTRO DE QUÍMICA DA REGIÃO SUL, SBQ-SUL. XVI. **Anais...** Blumenau-SC, 2008.

SEDAHMED, G.H.; ABDO, M.S.; HASSAN, M.S.; KONSOWA, A.H. Intensification of mass transfer controlled processes at the interface between two immiscible liquids by an axial turbulent submerged jet. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**. v. 46, nº 1, p. 10-16, 2007.

SHARMA, Y. C.; SINGH, B.; MADHU, D., LIU, Y.; YAAKOB, Z. Fast synthesis of high quality biodiesel from ‘Waste Fish Oil’ by single step transesterification. **Biofuel Research Journal**. v. 3, p. 78-80, 2014.

SHU, Q.; ZHANG, Q.; XU, G.; NAWAZ, Z.; WANG, D.; WANG, J. Synthesis of biodiesel from cottonseed oil and methanol using a carbon-based solid acid catalyst. **Fuel Processing Technology**, v. 90, n. 7–8, p. 1002-1008, 2009.

SKOPAL, F. Ehanolysis of rapessed oil – distribution of ethyl esters, glycerides e glycerol between ester and glycerol phases. **Bioresource Technology**. v. 101, p. 2071, 2010.

SOARES, V. L.P.; ALBINANTE, S. R.; NASCIMENTO, R.S.V. Modificação do comportamento reológico do óleo de soja transmetilado a baixas temperaturas. In: REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA. 29º. **Anais...** Águas de Lindoia-São Paulo, 2005.

SOARES, W. R., PINTO, V. F. (2014). Superintendência de Refino, Processamento de Gás Natural e Produção de Biocombustíveis. **Boletim ANP** agosto de 2014.

SONG, W. W.; HE, K. B.; WANG, J. X.; WANG, X. T.; SHI, X. Y.; YU, C.; CHEN, W. M.; ZHENG, L. Emissions of EC, OC, and PAHs from Cottonseed Oil Biodiesel in a Heavy-Duty Diesel Engine. **Environmental Science & Technology**, v. 45, n. 15, p. 6683-6689, 2011.

SPOLAORE P.; JOANNIS-CASSAN C.; DURAN E.; ISAMBERT, A. Commercial applications of microalgae. **Journal Bioscience and Bioengineering**. v. 101, nº 2, p. 87-96, 2006.

SRILATHA, C.; SAVANT, A. R.; PATWARDHAN, A. W.; GHOSH, S. K. Head-flow characteristics of pump-mix mixers. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 47, p. 1678-1692, 2008.

STAMENKOVIC, O. S., LAZIC, M. L., TODOROVIC, Z. B., VELJKOVIC, V. B. and Skala, D. U., The effect of agitation intensity on alkali-catalyzed methanolysis of sunflower oil. *Bioresour. Technol.* v. 98, P.2688-2699, 2007.

SUN, P., SUN, J., YAO, J., ZHANG, L., XU, N. “Continuous production of biodiesel from high acid value oils in microstructured reactor by acid-catalyzed reactions”. **Chem. Eng. J.**, 162, 364, 2010

TAGLIARI, L.; MAGNAGO, R. F.; SILVA, L. Biodiesel a partir de gordura suína e etanol. In: ENCONTRO DE QUÍMICA DA REGIÃO SUL, SBQ-SUL. XVI. **Anais...** Blumenau-SC, 2008.

TAMBOURGI, E. B.; SANTANA, J. C.C.; CALARGE, F. A.; FELÍCIO, H. H.; FERNANDES, M. P. B.; MIRANDA, A. C.; SILVA, T.A.F.; FILHO, S.C.S. The Potential of Biodiesel Production from Frying Oil Used in the Restaurants of São Paulo city, Brazil *Chemical engineering Transactions*, v. 37, p. 577-582, 2014

TAUFIQ-YAP, Y. H.; TAN, H. Y. H.; ABDULLAH, M. O.; NOLASCO-HIPOLITO, C. Waste ostrich- and chicken-eggshells as heterogeneous base catalyst for biodiesel production from used cooking oil: Catalyst characterization and biodiesel yield performance. **Applied Energy**, v. 160, p. 58–70, 2015

THAKUR, R. K., VIAL, C., NIGAM, K. D., P., NAUMAN, E. B., DJELVEH, G. Static mixers in the process industries – A Review. **Chemical Engineering Research and Design**. v. 81, n° 7, p. 787-826, 2003.

TORRES, E. A.; CHIRINOS, H.D.; ALVES, C.T.; SANTOS, D. C.; CAMELIER, L. A. Biodiesel: o novo combustível para o novo século. **Bahia Análise & Dados**. v. 16, p. 89-95, 2006.

VASUDEVAN, P.; FU, B. Environmentally Sustainable Biofuels: Advances in Biodiesel Research. **Waste and Biomass Valorization**, v. 1, n. 1, p. 47-63, 2010.

VICENTE, G., MARTÍNEZ, M., ARACIL, J. “Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems”. *Bioresour. Technol.*, 92, 297, 2004

VICENTE, G.; MARTÍNEZ, M.; ARACIL, J. Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems. **Bioresource Technology**. v. 92, p. 297, 2004.

WANG, L.; RIDGWAY, D.; GU, T.; MOO, YOUNG, M. Bioprocessing strategies to improve heterologous protein production in filamentous fungal fermentations. **Biotechnology Advances**. v. 23, p.115-129, 2005.

WOLF, C.R.; BARBOSA, D.C.; SERRA, T.M.; MENEGHETTI, M.R.; MENEGHETTI, S.M.P. Biodiesel Production from Vegetable Oil Mixtures: Cottonseed, Soybean, and Castor Oils. *Energy Fuels*, V. 21, N°6, p. 3746–3747, 2007

WOOTTHIKANOKKHAN, S.; PIYANUCH, N. Biodiesel production from mixtures of vegetable oil and used cooking oil. **Asian Journal on Energy and environment**, v. 10, n. 4, p. 221-229, 2009

WOOTTHIKANOKKHAN, S.; PIYANUCH, N. Mixtures of vegetable oil and used frying oil as feedstock for biodiesel production in Thailand. **Suranaree Journal of science Technology**, v. 17, n.2, p.193-202, 2010.

WRIGHT, H.J., SEGUR, J.B., CLARK, H.V., COBUM, S.K., LANGDON, E.E., DUPUIS, R.N. A report on ester interchange. **Oil and Soap**. V. 21, p. 145-148, 1944

WUST, Elisiane. **Estudo da viabilidade técnico-científica da produção de biodiesel a partir de Resíduos gordurosos**. 2004. 113f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Regional de Blumenau, Santa Catarina, 2004.

YAAKOB, Z. et al. A review on the oxidation stability of biodiesel. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 49, p. 136-153, 2014.

YANG, D.; ZHANG, J.; CHONG, K.; TENG, Y.; WANG, Y.; CAI, Z. A two-step biodiesel production process from waste cooking oil via recycling crude glycerol esterification catalyzed by alkali catalyst. **Fuel Processing Technology** v.137, p. 186–193, 2015

ZHANG, Y. et al. Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment. **Bioresource Technology**, v.89, n.1, p.1-16, 2003.

ZHOU, W.; KONAR, S.K.; BOOCOOCK, D.G.B. Ethyl esters from the single-phase base-catalyzed ethanolysis of vegetable oils. **JAACS**, V. 80(4), p. 367-371, 2003

ZHU, L.D.; HILTUNEN, E.; ANTILA, E.; ZHONG, J.J.; YUAN, Z.H.; WANG, Z.M. Microalgal biofuels: Flexible bioenergies for sustainable development. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 30, p. 1035-1046, 2014.

ZHU, Q.-L.; SHAO, R.; DONG, R.; YUN, Z. An integrated approach for obtaining biodiesel, sterols, gossypol, and raffinose from cottonseed on a biorefinery concept. **Energy**, v. 70, p. 149-158, 2014.

## APÊNDICE

Tabela 0.1 – Composição química das misturas de biomassas.

AMOSTRAS		Ácido láurico (C12:0 )	Ácido mirístico (C14:0)	Ácido palmítico (C16:0)	Ácido palmitoleic (C16:1)	Ácido estearic (C18:0)	Ácido oleico (C18:1 )	Ácido linoleic (C18:2)	Ácido linolênico (C18:3)	TOTA L
Mistura 60:40	Amostra 1	0,0	0,6	21,8	0,0	3,1	21,0	50,2	3,2	100,0
	Amostra 2	0,0	0,7	22,4	0,0	3,2	20,6	50,1	3,1	100,0
	Amostra 3	0,0	0,7	22,5	0,0	3,0	20,7	50,3	2,9	100,0
	<b>Média</b>	<b>0,0</b>	<b>0,6</b>	<b>22,2</b>	<b>0,0</b>	<b>3,1</b>	<b>20,8</b>	<b>50,2</b>	<b>3,1</b>	100,0
	<b>DP (±)</b>	<b>0,00</b>	<b>0,01</b>	<b>0,35</b>	<b>0,00</b>	<b>0,09</b>	<b>0,23</b>	<b>0,08</b>	<b>0,13</b>	
	Mistura 70:30	Amostra 1	0,0	0,7	22,8	0,0	2,9	19,6	51,8	2,2
Amostra 2		0,8	1,1	23,3	0,0	3,2	19,4	49,4	2,8	100,0
Amostra 3		0,0	0,7	22,6	0,0	3,2	20,6	50,0	2,8	100,0
<b>Média</b>		<b>0,3</b>	<b>0,8</b>	<b>22,9</b>	<b>0,0</b>	<b>3,1</b>	<b>19,9</b>	<b>50,4</b>	<b>2,6</b>	100,0
<b>DP (±)</b>		<b>0,48</b>	<b>0,22</b>	<b>0,35</b>	<b>0,00</b>	<b>0,18</b>	<b>0,66</b>	<b>1,26</b>	<b>0,33</b>	
Mistura 80:20		Amostra 1	0,0	0,7	22,8	0,0	2,6	18,7	51,7	3,5
	Amostra 2	0,7	1,0	22,7	0,0	2,7	19,0	50,9	3,1	100,0
	Amostra 3	0,0	0,7	23,2	0,0	2,7	18,6	51,6	3,0	100,0
	<b>Média</b>	<b>0,2</b>	<b>0,8</b>	<b>22,9</b>	<b>0,0</b>	<b>2,7</b>	<b>18,8</b>	<b>51,4</b>	<b>3,2</b>	100,0
	<b>DP (±)</b>	<b>0,40</b>	<b>0,15</b>	<b>0,29</b>	<b>0,00</b>	<b>0,04</b>	<b>0,18</b>	<b>0,45</b>	<b>0,25</b>	
	Mistura 90:10	Amostra 1	0,0	0,7	22,9	0,0	2,7	18,5	51,8	3,3
Amostra 2		0,0	0,7	23,0	0,5	2,6	17,7	52,1	3,5	100,0
Amostra 3		0,0	0,7	23,0	0,0	2,4	17,9	53,1	3,0	100,0
<b>Média</b>		<b>0,0</b>	<b>0,7</b>	<b>22,9</b>	<b>0,2</b>	<b>2,6</b>	<b>18,0</b>	<b>52,3</b>	<b>3,3</b>	100,0
<b>DP (±)</b>		<b>0,00</b>	<b>0,01</b>	<b>0,01</b>	<b>0,27</b>	<b>0,18</b>	<b>0,43</b>	<b>0,65</b>	<b>0,23</b>	
Mistura 95:05		Amostra 1	0,0	0,8	23,1	0,5	2,3	17,2	52,8	3,3
	Amostra 2	0,0	0,7	23,0	0,0	2,3	18,3	52,6	3,0	100,0
	Amostra 3	0,0	0,8	23,4	0,0	2,3	17,3	53,0	3,2	100,0
	<b>Média</b>	<b>0,0</b>	<b>0,7</b>	<b>23,2</b>	<b>0,2</b>	<b>2,3</b>	<b>17,6</b>	<b>52,8</b>	<b>3,2</b>	100,0
<b>DP (±)</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,19</b>	<b>0,27</b>	<b>0,01</b>	<b>0,61</b>	<b>0,20</b>	<b>0,15</b>		

Tabela 0.2 – Índice de acidez dos biodieseis obtidos das misturas de biomassas.

<b>Biodiesel das Misturas</b>	<b>Índice de Acidez (mgKOHg<sup>-1</sup>)</b>
60/40	0,67
70/30	0,61
80/20	0,53
90/10	0,51
95/05	0,47

Tabela 0.3 – Teor de éster (%) dos biodiesel obtidos das misturas de biomassas.

<b>Biodiesel das Misturas</b>	<b>Teor de Éster (%)</b>
60/40	96,9
70/30	96,4
80/20	96,8
90/10	96,9
95/05	97,3

Tabela 0.4 – Massa Específica dos biodiesel obtidos das misturas de biomassas.

<b>Biodiesel das Misturas</b>	<b>Massa Específica a 20°C (Kg.m<sup>3</sup>)</b>
60/40	0,88333
70/30	0,88251
80/20	0,88230
90/10	0,88117
95/05	0,88116

Tabela 0.5 – Índice de Peróxido.

<b>Biodiesel das Misturas</b>	<b>Índice de Peróxido [(Meq(1000g)<sup>-1</sup>]</b>
60/40	19,05
70/30	18,07
80/20	15,56
90/10	13,27
95/05	10,95

Tabela 0.6 – Índice de Iodo.

<b>Biodiesel das Misturas</b>	<b>Índice de Iodo [g.(100g)<sup>-1</sup>]</b>
60/40	108,39
70/30	109,47
80/20	109,29
90/10	110,11
95/05	109,09

Tabela 0.7 – Viscosidade a 40°C.

<b>Biodiesel das Misturas</b>	<b>Viscosidade a 40°C (mm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>)</b>
60/40	4,739
70/30	4,570
80/20	4,581
90/10	4,347
95/05	4,368