UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

ESCOLA DE QUÍMICA

Bruno César Santos de Castro

Otimização das Condições da Reação de Transesterificação e Caracterização dos Rejeitos dos Óleos de Fritura e de Peixe para Obtenção de Biodiesel

Rio de Janeiro

2009

Bruno César Santos de Castro

Otimização das Condições da Reação de Transesterificação e Caracterização dos Rejeitos dos Óleos de Fritura e de Peixe para Obtenção de Biodiesel

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como requisito à obtenção do título de Mestre em Ciências.

Orientadora: Cheila Gonçalves Mothé

Rio de Janeiro

2009

Castro, Bruno César Santos de.

Otimização das Condições da Reação de Transesterificação e Caracterização dos Rejeitos dos Óleos de Fritura e de Peixe para Obtenção de Biodiesel / Bruno César Santos de Castro. Rio de Janeiro, 2009.
119 f.: il

Dissertação (Mestrado em Ciências) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Rio de Janeiro, 2009.

Orientadora: Cheila Gonçalves Mothé.

1. Biodiesel. 2. Transesterificação. 3. Caracterização. 4. Rejeitos I. Mothé, Cheila Gonçalves. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Escola de Química. III. Título

Bruno César Santos de Castro

Otimização das Condições da Reação de Transesterificação e Caracterização dos Rejeitos dos Óleos de Fritura e de Peixe para Obtenção de Biodiesel

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como requisito à obtenção do título de Mestre em Ciências.

Rio de Janeiro, 10 de setembro de 2009.

Profª. Cheila Gonçalves Mothé; D.Sc.; EQ/UFRJ (Presidente da Banca)

Profª. Carla Reis de Araújo; D.Sc.; EQ/UFRJ

Marcia Walquiria de Carvalho Dezotti; D.Sc.; COPPE/UFRJ

Giovanni Chaves Stael; D.Sc.; MCT

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, a Deus por tudo; a minha família pelo apoio e torcida; a Alice, noiva e melhor amiga, pelo amor e compreensão.

Agradeço a Cristiane Rocha Vieira, Iara Conceição de Miranda, aos professores Carla Reis de Araújo e Márcio Nele de Souza e aos Laboratórios de Tecnologia de Polímeros Naturais e Sintéticos e de Combustíveis e Derivados de Petróleo (LABCOM) da Escola de Química da UFRJ que contribuíram para a realização deste trabalho.

Agradeço, especialmente, a professora Cheila Gonçalves Mothé pela sua alegria, sua valiosa experiência profissional, pelo profissional que me tornei e dedicação a todos os alunos da Escola de Química da UFRJ.

RESUMO

CASTRO, Bruno César Santos de. **Otimização das Condições da Reação de Transesterificação e Caracterização dos Rejeitos dos Óleos de Fritura e de Peixe para Obtenção de Biodiesel**. Rio de Janeiro, 2009. Dissertação – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

O biodiesel é um combustível obtido a partir de óleos vegetais ou rejeitos gordurosos. Apresenta vantagens como exaustão menos ofensiva; combustão mais completa; redução das emissões de dióxido de carbono e enxofre; além de gerar emprego e renda. Esse biocombustível pode ser produzido por meio da reação de transesterificação de um álcool com um triglicerídeo, com o auxílio de um catalisador, resultando o biodiesel como principal produto, o glicerol e outros subprodutos. O objetivo deste trabalho é determinar as condições ótimas da reação de transesterificação dos rejeitos dos óleos de fritura e de peixe, variando o tempo de reação, a quantidade de catalisador e a temperatura, para determinar qual dessas variáveis exerce maior influência sobre o rendimento da reação, além de caracterizar os biocombustíveis obtidos. Para uma avaliação mais precisa da influência de uma determinada variável sobre o rendimento da reação, foi realizado um planejamento experimental estatístico, do tipo fatorial completo de dois níveis com três parâmetros (2^3) e com três pontos centrais, aplicado no programa *Statistica 7.0*, no qual as variáveis independentes foram temperatura, tempo e quantidade de catalisador e a variável dependente foi o rendimento mássico da reação. Foram utilizados dois níveis de variação para cada parâmetro: temperaturas de 25 e 50 °C, tempos de reação de 1 e 2 horas e quantidade de NaOH (catalisador) de 0,1 e 0,3 g. No planejamento referente à transesterificação do rejeito do óleo de fritura, a interação dos parâmetros quantidade de catalisador e temperatura apresentou grande influência sobre o rendimento da reação. O tempo foi o fator que menos influenciou a transesterificação do rejeito. Em relação à transesterificação do rejeito do óleo de peixe, a quantidade de catalisador foi à variável que mais influenciou no rendimento da reação. Os parâmetros tempo e temperatura apresentaram efeito pouco relevante sobre o rendimento. Os biocombustíveis obtidos foram caracterizados utilizando técnicas de análise térmica, FTIR e reologia. Alguns ensaios químicos foram realizados a fim de especificar o biodiesel, tais como: densidade, viscosidade cinemática, calor específico, ponto de fulgor, índice de saponificação e índice de acidez. A maioria das reações obteve rendimento termogravimétrico acima de 90%, um resultado promissor. Os biocombustíveis apresentaram comportamento reológico e valores de especificação adequados a um combustível.

Palavras-chave: Biodiesel. Transesterificação. Rejeitos dos Óleos de Fritura e de Peixe. Planejamento Experimental Estatístico.

ABSTRACT

CASTRO, Bruno César Santos de. **Optimization of the Conditions of Transesterification Reaction and Characterization of Used Frying Oil and Fish Oil for Obtaining of Biodiesel**. Rio de Janeiro, 2009. Dissertation – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

Biodiesel is a fuel derived from vegetable oils or wastes. It has advantages such as less offensive exhaust, more complete combustion, reducing emissions of carbon dioxide and sulfur in addition to generating employment and wealth. This biofuel can be produced through the transesterification reaction of an alcohol with a triglyceride, with the aid of a catalyst, resulting biodiesel as main product, glycerol and other byproducts. The objective of this study is to determine the optimal reaction conditions for transesterification of waste frying oil and fish, varying the reaction time, the amount of catalyst and temperature, to determine which of these variables exerts a greater influence on the reaction yield, and characterize biofuels obtained. For a more accurate assessment of the influence of a given variable on the reaction yield, we performed a statistical experimental design, the full factorial of two levels with three parameters (2^3) and three central points, implemented in *Statistica 7.0*, which the independent variables were temperature, time and amount of catalyst and the dependent variable was the yield of the reaction. We used two levels of variation for each parameter: temperature of 25 and 50 °C, reaction times of 1 and 2 hours and amount of NaOH (catalyst) of 0,1 and 0,3 g. In experimental design of the transesterification of waste of the frying oil, the interaction of parameters amount of catalyst and temperature had great influence on the reaction yield. The time factor was less influenced by transesterification of waste. Regarding the transesterification of waste of the fish oil, the amount of catalyst was the variable that most influenced the reaction yield, the parameters time and temperature had negligible impact on income. Biofuels were characterized using thermal analysis techniques, FTIR and rheology. Some chemical tests were performed to specify the biodiesel, such as density, kinematic viscosity, specific heat, flash point, saponification number and acid value. Most reactions obtained thermogravimetric yield above 90%, a promising result. Biofuels showed rheological behavior and values appropriate for a specification fuel.

Keywords: Biodiesel. Transesterification. Tailings of Frying Oils and Fish. Statistical Experimental Design.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura geral de um triacilglicerol.....22
Figura 2: Processo de produção do óleo de soja.....25
Figura 3: Processo de beneficiamento da sardinha.....26
Figura 4: Produção de óleos vegetais e tendência regional.....27
Figura 5: Matérias-primas utilizadas para produção de biodiesel.....28
Figura 6: Produção nacional de biodiesel puro (B100) de 2005 a 2009.....30
Figura 7: Evolução da produção mundial de biodiesel.....31
Figura 8: Distribuição dos principais países produtores de biodiesel no ano de 2005.....31
Figura 9: Equação geral da reação de transesterificação ou alcoólise.....33
Figura 10: Equação da transesterificação de um triglicerídeo.....33
Figura 11: Mecanismo de transesterificação por catálise básica de óleos vegetais.....35
Figura 12: Mecanismo de transesterificação por catálise ácida de óleos vegetais.....36
Figura 13: Processo simplificado de produção do biodiesel.....37
Figura 14: Processo de obtenção do glicerol.....38
Figura 15: Modelo de placas paralelas utilizadas por Newton para explicar a viscosidade de um líquido.....46
Figura 16: Classificação dos fluidos segundo seu comportamento reológico.....47
Figura 17: Curvas de fluxo de fluidos newtoniano e não-newtonianos independentes do tempo.....48
Figura 18: Curvas de fluxo de fluidos não-newtonianos dependentes do tempo.....49
Figura 19: Óleo residual cru proveniente do processo de beneficiamento da sardinha.....53
Figura 20: Coluna utilizada na desodorização do óleo residual cru de peixe.....53
Figura 21: Desenho da aparelhagem em bancada.....54
Figura 22: Reação de transesterificação do rejeito do óleo de fritura.....55
Figura 23: Reação de transesterificação do rejeito do óleo de peixe.....55
Figura 24: Separação da mistura resultante da transesterificação do rejeito do óleo de fritura.....55
Figura 25: Separação da mistura resultante da transesterificação do rejeito do óleo de peixe.....56
Figura 26: Equipamento da NETZSCH utilizado na análise térmica.....56
Figura 27: Equipamento acoplado da BRUKER utilizado no FTIR.....57

Figura 28: Equipamento da BROOKFIELD, acoplado ao banho de água, utilizado na reologia.....58
Figura 29: Amostras resultantes da transesterificação do rejeito do óleo de fritura.....61
Figura 30: Amostras resultantes da transesterificação do rejeito do óleo de peixe.....61
Figura 31: Curvas de TG, DTG e DSC do rejeito do óleo de fritura.....62
Figura 32: Curvas de TG, DTG e DSC da amostra 1F resultante da transesterificação do óleo de fritura.....63
Figura 33: Curvas de TG, DTG e DSC da amostra 2F resultante da transesterificação do óleo de fritura.....64
Figura 34: Curvas de TG, DTG e DSC da amostra 3F resultante da transesterificação do óleo de fritura.....65
Figura 35: Curvas de TG, DTG e DSC da amostra 4F resultante da transesterificação do óleo de fritura.....66
Figura 36: Curvas de TG, DTG e DSC da amostra 5F resultante da transesterificação do óleo de fritura.....67
Figura 37: Curvas de TG, DTG e DSC da amostra 6F resultante da transesterificação do óleo de fritura.....68
Figura 38: Curvas de TG, DTG e DSC da amostra 7F resultante da transesterificação do óleo de fritura.....69
Figura 39: Curvas de TG, DTG e DSC da amostra 8F resultante da transesterificação do óleo de fritura.....70
Figura 40: Curvas de TG, DTG e DSC da amostra 9F resultante da transesterificação do óleo de fritura.....71
Figura 41: Curvas de TG, DTG e DSC da amostra 10F resultante da transesterificação do óleo de fritura.....72
Figura 42: Curvas de TG, DTG e DSC da amostra 11F resultante da transesterificação do óleo de fritura.....73
Figura 43: Sobreposição das curvas de TG das amostras resultantes da transesterificação do óleo de fritura.....74
Figura 44: Curvas de TG, DTG e DSC do rejeito do óleo de peixe.....75
Figura 45: Curvas de TG, DTG e DSC da amostra 1P resultante da transesterificação do óleo de peixe.....76
Figura 46: Curvas de TG, DTG e DSC da amostra 2P resultante da transesterificação do óleo de peixe.....77

Figura 47: Curvas de TG, DTG e DSC da amostra 3P resultante da transesterificação do óleo de peixe.....78
Figura 48: Curvas de TG, DTG e DSC da amostra 4P resultante da transesterificação do óleo de peixe.....79
Figura 49: Curvas de TG, DTG e DSC da amostra 5P resultante da transesterificação do óleo de peixe.....80
Figura 50: Curvas de TG, DTG e DSC da amostra 6P resultante da transesterificação do óleo de peixe.....81
Figura 51: Curvas de TG, DTG e DSC da amostra 7P resultante da transesterificação do óleo de peixe.....82
Figura 52: Curvas de TG, DTG e DSC da amostra 8P resultante da transesterificação do óleo de peixe.....83
Figura 53: Curvas de TG, DTG e DSC da amostra 9P resultante da transesterificação do óleo de peixe.....84
Figura 54: Curvas de TG, DTG e DSC da amostra 10P resultante da transesterificação do óleo de peixe.....85
Figura 55: Curvas de TG, DTG e DSC da amostra 11P resultante da transesterificação do óleo de peixe.....86
Figura 56: Sobreposição das curvas de TG das amostras resultantes da transesterificação do óleo de peixe.....87
Figura 57: Espectro bidimensional da amostra 7F resultante da transesterificação do rejeito do óleo de fritura.....88
Figura 58: Espectro tridimensional da amostra 7F resultante da transesterificação do rejeito do óleo de fritura.....89
Figura 59: Espectro bidimensional da amostra 8P resultante da transesterificação do rejeito do óleo de peixe.....90
Figura 60: Espectro tridimensional da amostra 8P resultante da transesterificação do rejeito do óleo de peixe.....90
Figura 61: Curvas de fluxo, a 25 e 40 ºC, dos biocombustíveis provenientes das amostras 6F e 6P..... 92
Figura 62: Curvas de viscosidade, a 25 e 40 ºC, dos biocombustíveis provenientes das amostras 6F e 6P..... 92
Figura 63: Sobreposição das curvas de DSC do material de referência (safira padrão); da linha base (panela vazia) e da amostra 8F proveniente do rejeito do óleo de fritura.....94

Figura 64: Sobreposição das curvas de DSC do material de referência (safira padrão); da linna base (panela vazia) e da amostra 6P proveniente do rejeito do óleo de peixe.....94
Figura 65: Gráfico de Pareto referente à transesterificação do rejeito do óleo de fritura.....98
Figura 66: Gráfico de Superfície de Resposta do rendimento da transesterificação do rejeito do óleo de fritura em função da quantidade de catalisador e do tempo.....99
Figura 67: Gráfico de Superfície de Resposta do rendimento da transesterificação do rejeito do óleo de fritura em função da quantidade de catalisador e da temperatura.....100
Figura 68: Gráfico de Superfície de Resposta do rendimento da transesterificação do rejeito do óleo de fritura em função do tempo e da temperatura.....101
Figura 69: Gráfico de Pareto referente à transesterificação do rejeito do óleo de peixe.....102
Figura 70: Gráfico de Superfície de Resposta do rendimento da transesterificação do rejeito do óleo de peixe em função da quantidade de catalisador e do tempo.....103
Figura 71: Gráfico de Superfície de Resposta do rendimento da transesterificação do rejeito do óleo de peixe em função da quantidade de catalisador e da temperatura.....104
Figura 72: Gráfico de Superfície de Resposta do rendimento da transesterificação do rejeito do óleo de peixe em função do tempo e da temperatura.....105

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Ácidos graxos com suas respectivas estruturas.....23
Tabela 2: Plantas de biodiesel autorizadas pela ANP.....28
Tabela 3: Plantas de biodiesel autorizadas pela ANP (continuação).....29
Tabela 4: Experimentos realizados utilizando o rejeito do óleo de fritura como matéria-prima.....60
Tabela 5: Experimentos realizados utilizando o rejeito do óleo de peixe como matéria-prima.....60
Tabela 6: Comparação dos rendimentos obtidos por Termogravimetria (TG) e Balanço de Massa em cada reação utilizando o rejeito do óleo de fritura.....75
Tabela 7: Comparação dos rendimentos obtidos por Termogravimetria (TG) e Balanço de Massa em cada reação utilizando o rejeito do óleo de peixe.....87
Tabela 8: Caracterização por FTIR da amostra 7F resultante da transesterificação do rejeito do óleo de fritura.....89
Tabela 9: Caracterização por FTIR da amostra 8P resultante da transesterificação do rejeito do óleo de peixe.....91
Tabela 10: Calores específicos da amostra 8F proveniente do rejeito do óleo de fritura.....95
Tabela 11: Calores específicos da amostra 6P proveniente do rejeito do óleo de peixe.....95
Tabela 12: Resultados dos métodos de especificação dos biocombustíveis obtidos e valores estabelecidos pela ANP para o biodiesel nacional.....97

SUMÁRIO

Capítulo 1: Introdução.....15

Capítulo 2: Objetivo.....18

Capítulo 3: Justificativas.....19

Capítulo 4: Biodiesel.....20

4.1. Breve Histório.....20

4.2. Matéria-Prima.....21

4.3. Obtenção da Matéria-Prima.....24

4.4. Mercado.....26

4.5. Transesterificação.....32

4.6. Glicerol.....37

4.7. Especificação.....38

4.8. Impacto Ambiental.....39

4.9. Impacto Social.....40

Capítulo 5: Métodos de Caracterização.....42

5.1. Análise Térmica.....42

5.1.1. Termogravimetria (TG).....42

5.1.2. Termogravimetria Derivada (DTG).....42

5.1.3. Análise Térmica Diferencial (DTA).....43

5.1.4. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....43

5.2. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....43

5.3. Reologia.....44

5.3.1. Reologia de Fluidos.....45

5.3.2. Classificação Reológica dos Fluidos.....46

5.3.3. Fluidos Não-Newtonianos Independentes do Tempo.....47

5.3.4. Fluidos Não-Newtonianos Dependentes do Tempo.....48

Capítulo 6: Métodos de Especificação.....50

6.1. Densidade.....50

6.2. Viscosidade Cinemática.....50

6.3. Calor Específico.....50

6.4. Ponto de Fulgor.....51

6.5. Índice de Saponificação.....51

6.6. Índice de Acidez.....51

Capítulo 7: Planejamento Experimental Estatístico.....52

Capítulo 8: Materiais e Métodos.....53

8.1. Desodorização do Óleo Residual de Peixe.....53

8.2. Síntese do Biodiesel.....54

8.3. Análise Térmica.....56

8.4. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....57

8.5. Reologia.....57

8.6. Densidade.....58

8.7. Viscosidade Cinemática.....58

8.8. Calor Específico.....58

8.9. Ponto de Fulgor.....59

8.10. Índice de Saponificação.....59

8.11. Índice de Acidez.....59

8.12. Planejamento Experimental Estatístico.....59

Capítulo 9: Resultados e Discussão.....62

9.1. Análise Térmica.....62

9.2. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....88

9.3. Reologia.....91

9.4. Densidade.....93

9.5. Viscosidade Cinemática.....93

9.6. Calor Específico.....93

9.7. Ponto de Fulgor.....96

9.8. Índice de Saponificação.....96
9.9. Índice de Acidez.....96
9.10. Planejamento Experimental Estatístico.....97

Capítulo 10: Conclusão.....106

Capítulo 11: Sugestões.....108

Referências Bibliográficas.....109

Capítulo 1: Introdução

O mercado de petróleo foi marcado por dois súbitos desequilíbrios entre oferta e demandas mundiais conhecidos como Primeiro e Segundo Choques do Petróleo na década de 70. Em respostas a estas crises, o mercado sentiu a necessidade de diminuir a dependência do petróleo, levando ao investimento no desenvolvimento de tecnologia de produção e uso de fontes alternativas de energia. No início do ano 2000, houve uma alta do petróleo no mercado internacional, e ao final do ano passado, este atingiu valores acima de US$150,00 o barril. Por isso, as fontes de energia renovável assumiram papel crescente na matriz energética mundial (OLIVEIRA, 2001).

O biodiesel surgiu como uma alternativa para a substituição ao óleo diesel, contribuindo para minimizar a dependência das importações do petróleo e a poluição ambiental. Esta fonte renovável de energia, que pode ser obtida a partir de óleos vegetais ou rejeitos gordurosos, vem sendo amplamente pesquisada em diversos países.

O biodiesel pode substituir o diesel de origem fóssil em qualquer das suas aplicações. O uso do biocombustível pode atender a diferentes demandas de mercado, significando uma opção para diversas características regionais existentes ao longo do território nacional. A utilização do biodiesel pode ser dividida em dois mercados distintos: mercado de estações estacionárias e mercado automotivo. O mercado de estações estacionárias caracteriza-se basicamente por instalações de geração de energia elétrica. O mercado automotivo pode ser subdividido em dois grupos, sendo um composto por grandes consumidores, como empresas de transportes urbanos, de prestação de serviços municipais, transporte ferroviário, hidroviário, entre outras. O outro grupo caracteriza-se pelo consumo a varejo, com a venda do combustível nos postos de revenda tradicionais. Neste grupo estão incluídos os transportes interestaduais de cargas e passageiros, veículos leves e consumidores em geral.

O biodiesel é um combustível biodegradável, derivado de fontes renováveis, que pode ser obtido por diferentes processos a partir de óleos vegetais ou residuais. No Brasil, a maior parte do biodiesel produzido é obtida a partir de óleo vegetal refinado de soja, existindo dezenas de outras espécies vegetais que podem ser utilizadas, tais como: mamona, palma, girassol, babaçu, amendoim, dentre outras. Apenas cerca de 15% do biodiesel produzido no país é proveniente de óleos residuais. Constitui-se de óleo residual: os óleos usados na fritura de alimentos, ácidos graxos resultantes do refino dos óleos vegetais, gorduras animais obtidas nos abatedouros (sebo bovino, graxa suína, óleo de peixe, gordura de frango) e óleos

presentes nos esgotos sanitários, assim os óleos residuais representam cerca de 1,5 bilhões de litros anuais (CABRAL *et al*., 2008).

O Brasil é um país tropical, com dimensões continentais, um desafio é o do aproveitamento das potencialidades regionais para a produção de biodiesel. Isso é válido tanto para culturas já tradicionais, como a soja, o amendoim, o girassol, a mamona e o dendê, quanto para alternativas novas, como o pinhão manso, o nabo forrageiro, o pequi, o buriti, a macaúba e uma grande variedade de oleaginosas a serem exploradas. O biodiesel proveniente de rejeitos gordurosos é economicamente e ambientalmente mais vantajoso que o biocombustível obtido a partir do óleo vegetal refinado por não competir com a alimentação humana e aproveitar um resíduo usualmente descartado no meio ambiente. A produção e uso do biodiesel representam o desenvolvimento de uma fonte energética sustentável sob os aspectos ambiental, econômico e social.

O biodiesel pode ser obtido por diferentes tipos de processo, químico ou bioquímico, tais como: pirólise (craqueamento térmico), microemulsões, hidroesterificação (hidrólise e esterificação) e transesterificação. A transesterificação é o processo químico mais utilizado atualmente para a produção de biodiesel. Consiste na reação química do óleo ou gordura com o etanol ou metanol, estimulada por um catalisador, da qual também se extrai o glicerol, produto com aplicações diversas na indústria química. Além do glicerol, a cadeia produtiva do biodiesel proveniente de óleo vegetal refinado gera uma série de outros co-produtos (torta, farelo, etc.) que podem agregar valor e se constituir em outras fontes de renda importantes para os produtores (SANT'ANNA, 2003).

No Brasil, as alternativas para a produção de óleos vegetais são diversas, o que constitui num dos muitos diferenciais para a estruturação do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel – PNPB, lançado oficialmente em dezembro de 2004. O PNPB não é restritivo, independente da matéria-prima e da rota tecnológica, permitindo a utilização de diversas oleaginosas ou matérias-primas animais. Esta flexibilidade possibilita a participação do agronegócio e da agricultura familiar e o melhor aproveitamento do solo disponível para a agricultura no país. O biodiesel é introduzido no mercado nacional de combustíveis com especificação única. Ainda que cada oleaginosa tenha suas próprias características, tanto o biodiesel de mamona, soja, palma, sebo ou de girassol são passíveis de atender à qualidade definida nesta especificação definida pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP, pois é essencial assegurar a qualidade do combustível para o perfeito funcionamento dos veículos e a satisfação do usuário.

A presente dissertação está dividida em onze capítulos. No capítulo 1, é apresentada uma introdução sobre as propriedades, aplicações e potencial de produção do biodiesel no Brasil.

O capítulo 2 apresenta o objetivo geral e os objetivos específicos desta dissertação. No capítulo 3, é descrito as justificativas deste tema referente aos impactos causados com relação às questões ambientais, econômicas e sociais.

O capítulo 4 refere-se à revisão bibliográfica sobre os fundamentos teóricos do biodiesel, suas matérias-primas, subprodutos e processo de obtenção.

Nos capítulos 5 e 6, são apresentadas as técnicas de caracterização e especificação do biodiesel utilizadas neste trabalho, respectivamente.

O capítulo 7 apresenta os fundamentos teóricos do planejamento experimental estatístico utilizado na otimização de processos químicos.

No capítulo 8, são mostrados os materiais referentes à síntese do biodiesel, os métodos pelos quais este foi caracterizado e especificado e o tipo de planejamento experimental estatístico utilizado para otimizar as condições da reação química de síntese do biodiesel.

O capítulo 9 apresenta os resultados obtidos das técnicas de caracterização e especificação do biodiesel e do planejamento experimental estatístico. O capítulo 10 refere-se à conclusão do trabalho.

No capítulo 11, são apresentadas sugestões para trabalhos futuros. Em seguida, são fornecidas as referências bibliográficas utilizadas na elaboração desta dissertação.

Capítulo 2: Objetivo

Objetivo geral:

Estudar a síntese e a caracterização do biodiesel obtido a partir de rejeitos oleosos vegetal e animal.

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- Caracterizar pelas técnicas de Termogravimetria (TG), Termogravimetria Derivada (DTG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) para avaliação do comportamento térmico e composição das matérias-primas e dos produtos obtidos;

- Analisar as estruturas químicas do biodiesel através da Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR);

- Avaliar o comportamento reológico através das curvas de fluxo e de viscosidade do biodiesel obtido;

- Realizar ensaios químicos a fim de especificar o biodiesel obtido através da densidade, viscosidade cinemática, calor específico, ponto de fulgor, índice de saponificação e índice de acidez;

- Realizar um planejamento experimental estatístico através do software *Statistica 7.0* para determinar qual variável, tempo, quantidade de catalisador e temperatura, exerce maior influência sobre o rendimento da reação de transesterificação.

Capítulo 3: Justificativas

O biodiesel é um combustível renovável e, portanto, uma alternativa aos combustíveis fósseis tradicionais, derivados do petróleo. Sua utilização traz uma série de vantagens ambientais, econômicas e sociais.

Em termos ambientais, uma das mais expressivas vantagens do biocombustível é a redução da emissão de gases poluentes. Além disso, a produção de biodiesel a partir de óleos residuais reduz os danos causados pelo descarte inadequado desses rejeitos no meio ambiente.

Quanto às vantagens econômicas pode-se destacar a possibilidade de redução das importações de petróleo e diesel refinado. O aproveitamento energético de óleos vegetais e a produção de biodiesel são também benéficos para a sociedade, pois geram empregos, especialmente no setor primário (MEIRELLES, 2003).

O Brasil, pela sua área territorial e excelentes condições climáticas, constitui um potencial para a exploração da biomassa para fins alimentícios, energéticos e químicos (PARENTE *et al.*, 2003). Dessa forma, pode-se concluir que existem condições para o mercado energético brasileiro e mundial implementarem programas de geração de emprego e renda a partir da produção de biodiesel, visando alcançar benefícios ambientais, econômicos e sociais.

Capítulo 4: Biodiesel

O biodiesel é um biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento, para geração de outro tipo de energia que possa substituir parcial ou totalmente combustível de origem fóssil (Lei Nº 11.097 de Janeiro de 2005).

Como o biodiesel apresenta características semelhantes ao óleo diesel, este biocombustível pode ser utilizado puro ou em misturas com o combustível de origem fóssil, em diferentes proporções. As misturas recebem o nome de acordo com os percentuais do biodiesel adicionados à mistura. Para a mistura de 2%, a denominação é B2 (2% de biodiesel e 98% de diesel), a mistura de 5% chama-se B5 (5% de biodiesel e 95% de diesel), e assim por diante. O biodiesel puro é denominado de B100 (100% de biodiesel).

O Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel - PNPB, lançado oficialmente em 6 de dezembro de 2004, é uma iniciativa do Governo Federal. O programa apresenta como uma de suas metas a adição de biodiesel ao diesel comum. Nos anos de 2006 e 2007, a adição foi voluntária e de apenas 2% (Resolução ANP Nº 42 de Novembro de 2004). Em 1º de julho de 2008, a adição de 3% de biodiesel no diesel passou a ser obrigatória. A partir de 1º julho de 2009, a adição passou para 4% (Resolução ANP Nº 07 de Março de 2008); e em 2010 a obrigatoriedade será de 5% de biodiesel no diesel.

4.1. Breve Histórico

O biodiesel vem sendo pesquisado e já é conhecido desde o início do século passado, principalmente na Europa. Na Exposição Universal de Paris de 1900, teve início o uso de óleos vegetais em motores de combustão interna com o engenheiro mecânico alemão Rudolf Christian Karl Diesel, inventor do motor a diesel, quando este utilizou óleo de amendoim como combustível. Na época, o desenvolvimento dos derivados de petróleo e a ampla oferta de combustíveis de origem fóssil tornaram essa alternativa desinteressante do ponto de vista econômico (SANT'ANNA, 2003).

Em 1937, o cientista belga G. Chavenne descobriu e patenteou o processo de transesterificação, o qual diminuía a viscosidade do óleo vegetal e melhorava seu processo de combustão no interior do motor. Assim, o nome "biodiesel" foi dado ao óleo vegetal

transesterificado para descrever seu uso como combustível em motores ciclo diesel (OSAKI & BATALHA, 2008).

Na década de 70, o mercado de petróleo foi marcado por dois súbitos desequilíbrios entre oferta e demandas mundiais conhecidos como Primeiro e Segundo Choques do Petróleo, o que gerou uma nova consciência mundial a respeito da produção e do consumo de energia. Na década de 90, em resposta a estas crises e o aumento do preço do barril de petróleo, o mercado sentiu a necessidade de diminuir a dependência do petróleo, investindo em pesquisa, desenvolvimento de tecnologia e uso de fontes alternativas de energia (OLIVEIRA, 2001).

Atualmente com a poluição ambiental, a qual já atingiu níveis alarmantes, os biocombustíveis nunca foram tão populares, pois além de substituírem os combustíveis de origem fóssil são adeptos aos conceitos de "tecnologia limpa" e "desenvolvimento sustentável". Por isso, as fontes de energia renovável assumiram papel crescente na matriz energética mundial com técnicas mais avançadas e preocupadas com a preservação do meio ambiente (OLIVEIRA, 2001). Em janeiro de 2005, o biodiesel passou a fazer parte da matriz energética brasileira.

4.2. Matéria-Prima

O biodiesel pode ser obtido a partir de óleos vegetais ou rejeitos gordurosos. Os óleos e gorduras são substâncias hidrofóbicas (insolúveis em água) de origem animal ou vegetal, formadas predominantemente por ésteres de triglicerídeo ou triacilglicerol, os quais podem ser apresentados na forma sólida, quando são chamados de gorduras, ou na forma líquida, sendo denominados de óleos. Além de triacilgliceróis, os óleos contêm vários componentes em menor proporção, como mono e diglicerídeos (importantes como emulsionantes); ácidos graxos livres; tocoferol (importante antioxidante); proteínas, esteróis e vitaminas (REDA & CARNEIRO, 2007).

A Figura 1 apresenta a estrutura de um triacilglicerol; R_1, R_2 e R_3 representam os grupos alquila (ácidos graxos) que podem ser saturados ou insaturados, além de poderem ser diferentes entre si ou iguais em dois ou três radicais.

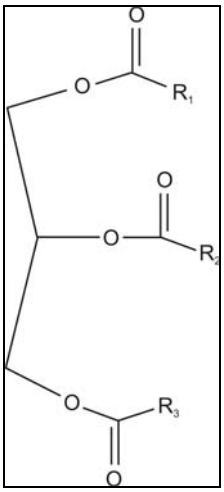

Figura 1: Estrutura geral de um triacilglicerol.
Fonte: Adaptado de REDA & CARNEIRO, 2007.

Segundo Reda e Carneiro (2007), os óleos vegetais representam um dos principais produtos extraídos das plantas e cerca de dois terços são usados em produtos alimentícios fazendo parte da dieta humana. Os lipídios, juntamente com as proteínas e os carboidratos, são fontes de energia, apresentando grande importância para a indústria, na produção de ácidos graxos, glicerina, lubrificantes, biodiesel, além de inúmeras outras aplicações.

Uma grande variedade de óleos vegetais pode ser utilizada para preparação do biodiesel. Entre os mais estudados encontram-se os óleos de soja, girassol, palma, amêndoa, babaçu, cevada, mamona e pinhão manso; a composição diversificada de seus ácidos graxos é um fator que influencia nas propriedades do biodiesel (PINTO *et al.*, 2005).

A Tabela 1 apresenta a diversidade de ácidos graxos que podem compor um triglicerídeo.

Tabela 1: Ácidos graxos com suas respectivas estruturas.

Fonte: Adaptado de MOTHÉ, 2008 e de MOURA *et al.*, 2006.

Ácido Graxo	**Símbolo**	**Estrutura**
Butírico	C4:0	CH_3-$(CH_2)_2$-COOH
Capróico	C6:0	CH_3-$(CH_2)_4$-COOH
Caprílico	C8:0	CH_3-$(CH_2)_6$-COOH
Cáprico	C10:0	CH_3-$(CH_2)_8$-COOH
Láurico	C12:0	CH_3-$(CH_2)_{10}$-COOH
Mirístico	C14:0	CH_3-$(CH_2)_{12}$-COOH
Palmítico	C16:0	CH_3-$(CH_2)_{14}$-COOH
Palmitoléico	C16:1	CH_3-$(CH_2)_5$-HC=CH-$(CH_2)_7$-COOH
Margárico	C17:0	CH_3-$(CH_2)_{15}$-COOH
Esteárico	C18:0	CH_3-$(CH_2)_{16}$-COOH
Oleico	C18:1	CH_3-$(CH_2)_7$-HC=CH-$(CH_2)_7$-COOH
Ricinoleico	C18:1	CH_3-$(CH_2)_7$-HC=CH-$(CH_2)_6$-COHCOOH
Linoleico	C18:2	CH_3-$(CH_2)_3$-$(CH_2$-HC=CH$)_2$-$(CH_2)_7$-COOH
Linolênico	C18:3	CH_3-$(CH_2$-HC=CH$)_3$-$(CH_2)_7$-COOH
Araquídico	C20:0	CH_3-$(CH_2)_{18}$-COOH
Eicosenóico	C20:1	CH_3-$(CH_2)_7$-HC=CH-$(CH_2)_9$-COOH
Araquidônico	C20:4	CH_3-$(CH_2)_3$-$(CH_2$-HC=CH$)_4$-$(CH_2)_3$-COOH
Behênico	C22:0	CH_3-$(CH_2)_{20}$-COOH
Erúcico	C22:1	CH_3-$(CH_2)_7$-HC=CH-$(CH_2)_{11}$-COOH
Lignocérico	C24:0	CH_3-$(CH_2)_{22}$-COOH
Nervônico	C24:1	CH_3-$(CH_2)_7$-HC=CH-$(CH_2)_{13}$-COOH
Cerótico	C26:0	CH_3-$(CH_2)_{24}$ -COOH

Segundo Costa Neto e colaboradores (2000), os rejeitos de óleo de fritura também são considerados uma fonte promissora para obtenção do biocombustível, em função do baixo custo, por envolver reciclagem de resíduos e evitar o problema da disposição final deste óleo no meio ambiente. O biodiesel obtido do óleo usado é semelhante ao biocombustível obtido a partir do óleo vegetal refinado (FELIZARDO *et al.*, 2006).

O biodiesel também pode ser obtido utilizando o óleo de microalgas como matéria-prima. Até fevereiro de 2008, foram identificadas e caracterizadas algumas espécies selvagens de algas que apresentam grande potencial para a produção do biocombustível. Atualmente, só existem técnicas para cultivo em pequena escala. Para desenvolver o cultivo em larga escala é necessário isolar e caracterizar outras espécies, além de aprimorar ferramentas genéticas em busca de características específicas, que acumulem o máximo de lipídios. Através do manejo das condições de cultivo (nutrientes, por exemplo), diversas espécies podem ser induzidas a sintetizar e acumular altas concentrações das biomoléculas de interesse para a produção do

biocombustível, o triacilglicerol. Paralelamente, é necessário desenvolver novos métodos de aquicultura, processos para colheita, extração e conversão do óleo (CAMPOS, 2008).

São enumeras as vantagens da produção do biodiesel a partir do óleo de microalgas. A colheita da biomassa não segue regime de safras, pode ser realizada diariamente, pois tem um tempo de geração de poucas horas, o que permite cultivos contínuos. Não são necessárias áreas aráveis ou água potável, não competindo, portanto, com a agricultura. Após a colheita e a extração do óleo, os meios de cultura são diretamente reaproveitados ou reciclados, os resíduos usados na produção de biogás por digestão anaeróbica e posterior co-geração de energia elétrica para uso no próprio processo de cultivo, utilizando-se o CO_2 gerado pela combustão do biogás na aquicultura das próprias microalgas, de forma a incrementar seu crescimento. É relevante a diferença da produção de biodiesel a partir das microalgas em relação às outras plantas de produção de óleo. Como exemplo, a microalga produz em torno de cem vezes mais biodiesel por hectare/ano do que a soja, que nos últimos anos tem sido uma das maiores fonte de biodiesel no Brasil (CAMPOS, 2008).

4.3 Obtenção da Matéria-Prima

A obtenção do óleo vegetal, em geral, é realizada utilizando métodos físicos e químicos sobre as sementes de oleaginosas através dos processos de prensagem e extração com solventes.

Os óleos vegetais crus contêm impurezas, como ácidos graxos livres, que podem afetar negativamente a qualidade do óleo e a estabilidade à oxidação, o que torna necessário removê-los pelos processos de purificação e refino (REDA & CARNEIRO, 2007). O refino remove além de impurezas, indesejáveis para consumo humano, algumas substâncias com propriedades funcionais tais como: antioxidantes naturais e tocoferóis. A maior parte dos óleos comestíveis é produzida pelo refino alcalino, uma vez que este é um processo altamente versátil e aplicável a todas as matérias-primas; porém, pode resultar em grandes perdas do produto. Para os óleos altamente ácidos, o refino físico também é uma possibilidade, uma vez que resulta em menor perda de óleo quando comparado ao processo tradicional, porém, mais energia é consumida. (BATISTA *et al.*, 1999).

O processo de produção do óleo vegetal tem início com o as etapas de pré-limpeza e classificação das sementes. Em seguida, ocorre a retirada de fibras; separação, utilizando

peneiras, para eliminar cascas; moagem e laminação para facilitar a penetração do solvente na célula e, finalmente, o cozimento, cujos objetivos são: desnaturar as proteínas promovendo a coalescência das gotículas de óleo; tornar as membranas celulares, que envolvem o óleo, mais permeáveis; diminuir a viscosidade e a tensão superficial do óleo facilitando sua remoção; inativar as enzimas naturais (peroxidases) e destruir micro-organismos. Após as etapas do pré-tratamento da matéria-prima, seguem as etapas de extração do óleo. Primeiramente, ocorre a extração mecânica para obtenção do óleo bruto (prensagem a frio ou a quente); filtração para remover tecidos vegetais e água; extração com solvente, destilação para separar o óleo do solvente e a etapa de remoção do solvente do farelo. Após a extração do óleo, ocorre o seu refino através das etapas de degomagem para remover gomas (fosfatídeos), ceras e substâncias coloidais; neutralização com NaOH para remover ácidos graxos livres; branqueamento, efetuado com terra diatomácea (argila clarificante), para remover o excesso de pigmentos, corantes em geral, resíduos de sabões, fosfatídeos e metais; desodorização, efetuada por insuflação de vapor direto sob alto vácuo, para remoção de odores e sabores desagradáveis e winterização (centrifugação ou filtração a frio) para remover cristais de estearinas, ceras, resinas (FREITAS, 2009). A Figura 2 apresenta um processo simplificado da produção do óleo de soja refinado.

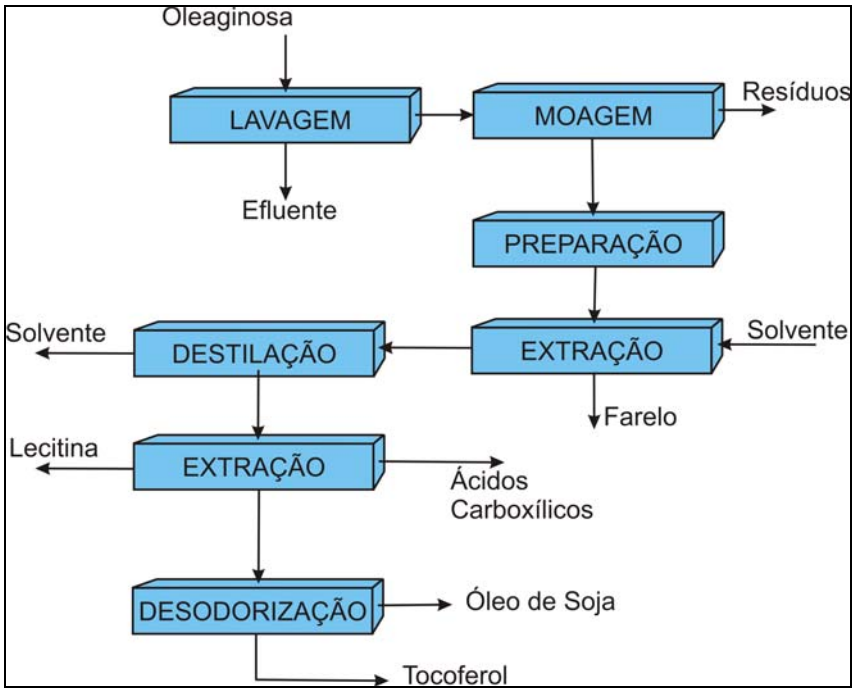

Figura 2: Processo de produção do óleo de soja.

Fonte: Adaptado de VIANNA *et al*., 1999.

Estima-se que a indústria pesqueira gere anualmente cerca de 67 milhões de toneladas de resíduo no mundo. Isto tornaria possível a produção de aproximadamente 36 milhões de litros de biodiesel, o que além de gerar energia iria diminuir uma série de problemas econômicos, sociais e ambientais (RODRIGUES, 2008). Este trabalho contempla o rejeito de óleo de peixe proveniente do processo de beneficiamento da sardinha de uma fábrica local. A Figura 3 apresenta este processo de forma simplificada.

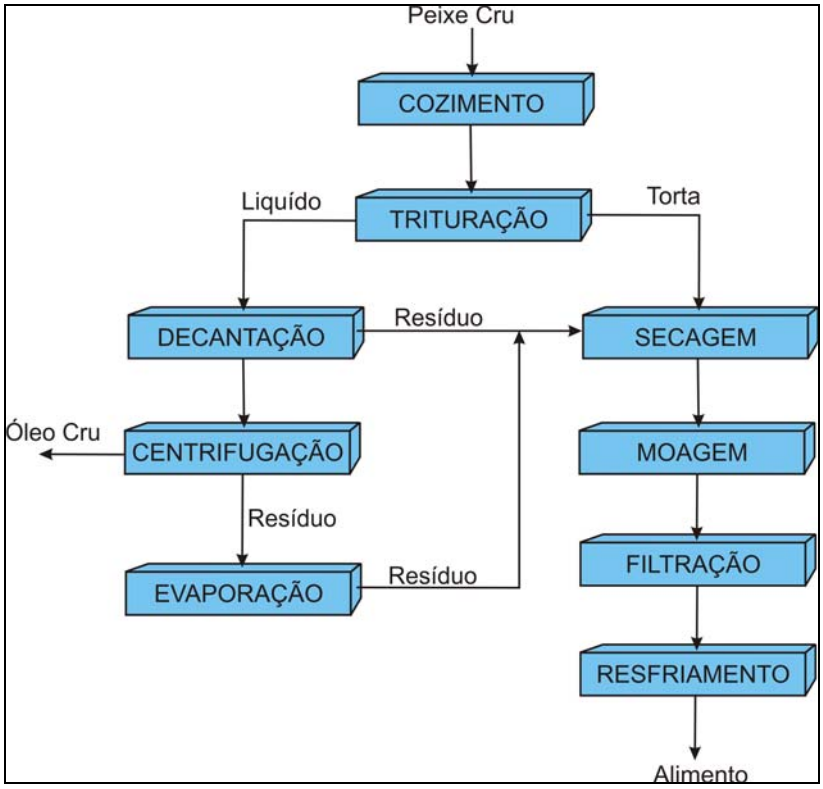

Figura 3: Processo de beneficiamento da sardinha.

Fonte: Adaptado de RODRIGUES, 2008.

4.4. Mercado

O Brasil é um país que contém grandes plantações de oleaginosas e, consequentemente, usufrui de uma diversidade de opções para a produção de biodiesel. A Figura 4 apresenta a produção de óleos vegetais e a tendência regional. As culturas da palma e do babaçu predominam no norte brasileiro; a soja, o girassol e o amendoim nas regiões sul, sudeste e centro-oeste do país, e a mamona e o algodão são predominantes na região nordeste.

Figura 4: Produção de óleos vegetais e tendência regional.

Fonte: Adaptado de www.biodieselbr.com/biodiesel/brasil, 2009.

Segundo o Boletim Mensal de Biodiesel – SRP, elaborado pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP em agosto de 2009, o óleo de soja, com 81,10%, é a matéria-prima mais utilizada na produção de biodiesel no Brasil, como pode ser observado na Figura 5. Este mesmo documento mostra que o Brasil apresenta um total de 65 plantas autorizadas pela ANP para operação, somando uma capacidade total de produção de quase 12 mil m^3 de biodiesel por dia, tais usinas podem ser observadas nas Tabelas 2 e 3, juntamente com as matérias-primas e rotas utilizadas na produção do biocombustível. Cabe ressaltar que mais de 90% das plantas nacionais utilizam a rota metílica na produção de biodiesel.

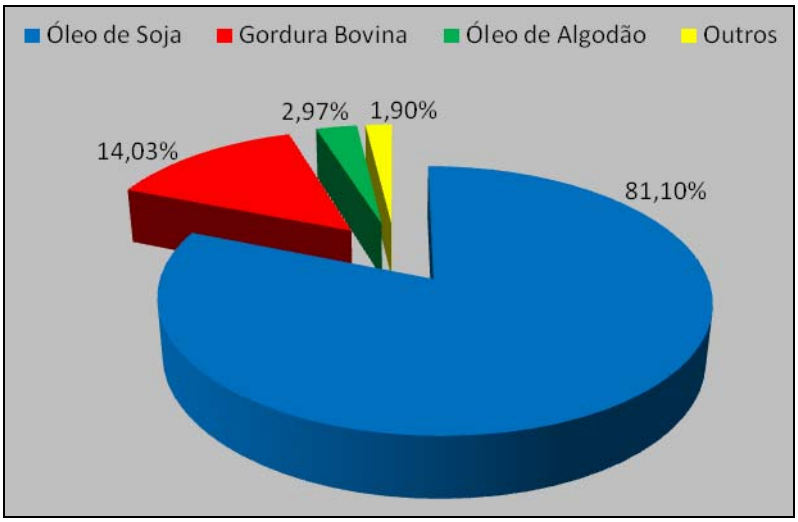

Figura 5: Matérias-primas utilizadas para produção de biodiesel.

Fonte: Adaptado de www.anp.gov.br/biocombustiveis, 2009.

Tabela 2: Plantas de biodiesel autorizadas pela ANP.

Fonte: Adaptado de www.anp.gov.br/biocombustiveis, 2009.

Empresa (local)	**Rota/Matéria-prima**
ABDIESEL (Araguari/MG)	Etílica/Várias
ADM (Rondonópolis/MT)	Metílica/Várias
Agrenco (Alto Araguaia/MT)	Metílica/Soja
Agropalma (Belém/PA)	Metílica ou Etílica/Palma
Agrosoja (Sorriso/MT)	Metílica ou Etílica/Várias
Amazonbio (Jí Paraná/RO)	Metílica/Pinhão Manso
Ambra (Varginha/MG)	Metílica/Várias
Araguassú (Porto Alegre do Norte/MT)	Metílica ou Etílica/Várias
Barralcool (Barra do Bugres/MT)	Metílica ou Etílica/Várias
Big Frango (Rolândia/PR)	Metílica/Várias
Binatural (Formosa/GO)	Metílica ou Etílica/Soja
Bio Óleo (Cuiabá/MT)	Metílica/Várias
Biocamp (Campo Verde/MT)	Metílica ou Etílica/Várias
Biocapital (Charqueada/SP)	Metílica/Várias
Biocar (Dourados/MS)	Metílica ou Etílica/Várias
Biolix (Rolândia/PR)	Etílica/Várias
Biominas (Araxá/MG)	Etílica/Várias
Bionorte (São Miguel do Araguaia/GO)	Metílica/Várias
Biopar (Nova Marilândia/MT)	Metílica ou Etílica /Várias
Biopar (Rolândia/PR)	Metílica ou Etílica/Várias
Biotins (Paraíso de Tocantins/TO)	Metílica/Várias
Bioverde (Taubaté/SP)	Metílica ou Etílica/Várias
Bracol (Lins/SP)	Metílica/Sebo Bovino
Brasil Ecodiesel (Crateús/CE)	Metílica ou Etílica/Mamona
Brasil Ecodiesel (Floriano/PI)	Metílica/Várias
Brasil Ecodiesel (Iraquara/BA)	Metílica ou Etílica/Mamona

Tabela 3: Plantas de biodiesel autorizadas pela ANP (continuação).

Fonte: Adaptado de www.anp.gov.br/biocombustiveis, 2009.

Empresa (local)	**Rota/Matéria-prima**
Brasil Ecodiesel (Porto Nacional/TO)	Metílica ou Etílica/Mamona
Brasil Ecodiesel (Rosário do Sul/RS)	Metílica ou Etílica/Mamona
Brasil Ecodiesel (São Luís/MA)	Metílica ou Etílica/Mamona
Bsbios (Passo Fundo/RS)	Metílica/Várias
Caramuru (São Simão/GO)	Metílica/Soja
CESBRA (Volta Redonda/RJ)	Metílica/Várias
CLV (Colider/MT)	Metílica/Várias
COMANCHE (Simões Filho/BA)	Metílica/Várias
Comandolli (Rondonópolis/MT)	Metílica/Várias
COOAMI (Sorriso/MT)	Metílica/Várias
COOMISA (Sapezal/MT)	Metílica/Várias
Cooperbio (Lucas do Rio Verde/MT)	Metílica ou Etílica/Várias
Cooperbio (Cuiabá/MT)	Metílica ou Etílica/Várias
Cooperfeliz (Feliz Natal/MT)	Metílica/Várias
Dhaymers (Taboão da Serra/SP)	Metílica/Soja
DVH (Tailândia/PA)	Metílica/Várias
Fertibom (Catanduva/SP)	Etílica/Várias
Fiagril (Lucas do Rio Verde/MT)	Metílica/Várias
Frigol (Lençóis Paulista/SP)	Metílica ou Etílica /Sebo Bovino
Fusermann (Barbacena/MG)	Etílica/Várias
Granol (Anápolis/GO)	Metílica/Várias
Granol (Cachoeira do Sul/RS)	Metílica/Várias
Granol (Campinas/SP)	Metílica/Várias
Innovatti (Mairinque/SP)	Metílica/Várias
KGB (Sinop/MT)	Metílica/Várias
NUTEC (Fortaleza/CE)	Metílica/Mamona
Oleoplan (Veranópolis/RS)	Metílica/Várias
Ouro Verde (Rolim de Moura/RO)	Metílica/Sebo Bovino
PETROBRAS (Candeias/BA)	Metílica/Várias
PETROBRAS (Montes Claros/MG)	Metílica/Várias
PETROBRAS (Quixadá/CE)	Metílica/Várias
Renobrás (Dom Aquino/MT)	Etílica/Mamona
Soyminas (Cassia/MG)	Metílica/Mamona
SP Bio (Sumaré/SP)	Metílica ou Etílica/Várias
SSIL (Rondonópolis/MT)	Metílica/Sebo Bovino
Tauá Biodiesel (Nova Mutum/MT)	Metílica ou Etílica/Várias
Transportadora Caibiense	Metílica/Várias
Usibio (Sinop/MT)	Metílica/Várias
Vermoehlen Ltda. (Rondonópolis/MT)	Metílica/Várias

No ano de 2008, segundo estimativas da ANP, a produção brasileira de biodiesel puro (B100) foi de um pouco mais de um milhão de metros cúbicos, como pode ser observado na Figura 6, onde são apresentados os valores das unidades produtoras autorizadas pela ANP nos anos de 2005 a junho de 2009. O atual nível de produção constitui um grande desafio para o cumprimento das metas estabelecidas no âmbito do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel, uma vez que a quantidade de biodiesel misturada ao óleo diesel aumentou neste ano de 3% para 4%, além de aumentar em 5% para o próximo ano.

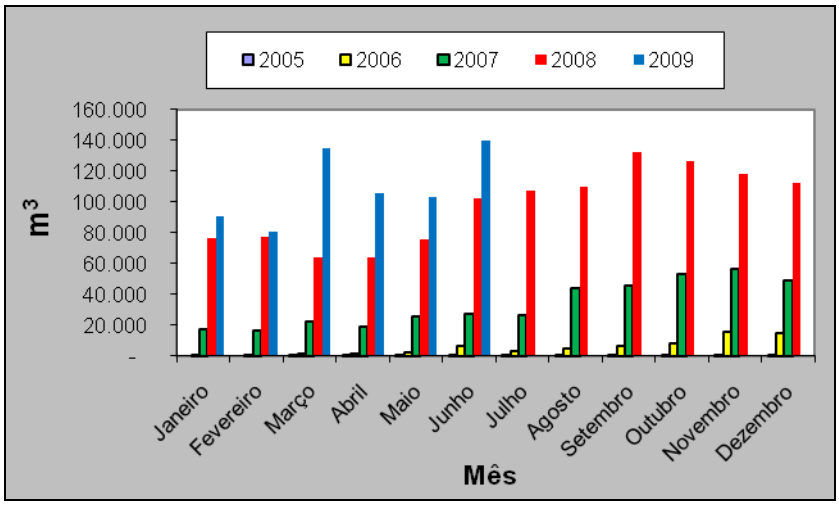

Figura 6: Produção nacional de biodiesel puro (B100) de 2005 a 2009.

Fonte: Adaptado de www.anp.gov.br/doc/dados_estatisticos, 2009.

O processo de industrialização do biodiesel teve início nos anos 90 na Europa, a qual se manteve o principal mercado produtor e consumidor do biocombustível em grande escala. Na União Européia, a principal matéria-prima utilizada para a produção do biodiesel é o óleo de colza ou canola. Embora os óleos de palma e de soja liderem a oferta do mercado mundial, os países da União Européia não têm utilizado os mesmos, em grande proporção, na produção do biodiesel (OSAKI & BATALHA, 2008). As Figuras 7 e 8 apresentam a evolução da produção de biodiesel no mundo e a distribuição dos principais países produtores do biocombustível no ano de 2005, respectivamente. Neste mesmo ano, a produção mundial de biodiesel ultrapassou a marca dos 2 milhões de m^3. A produção do biodiesel pelos países da União Européia corresponde a 90% da produção mundial do biocombustível. O principal país produtor do mundo é a Alemanha, seguido da França e da Itália.

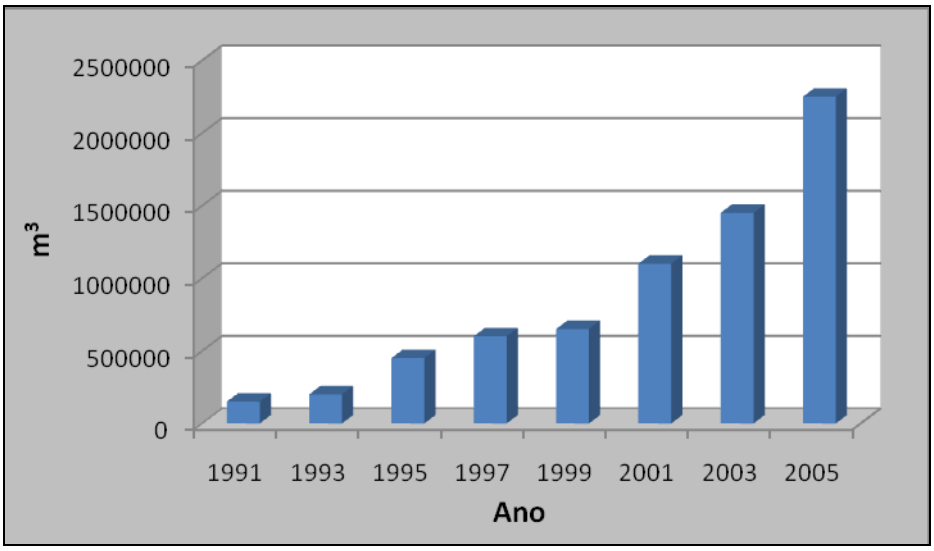

Figura 7: Evolução da produção mundial de biodiesel.

Fonte: Adaptado de GAZZONI, 2006.

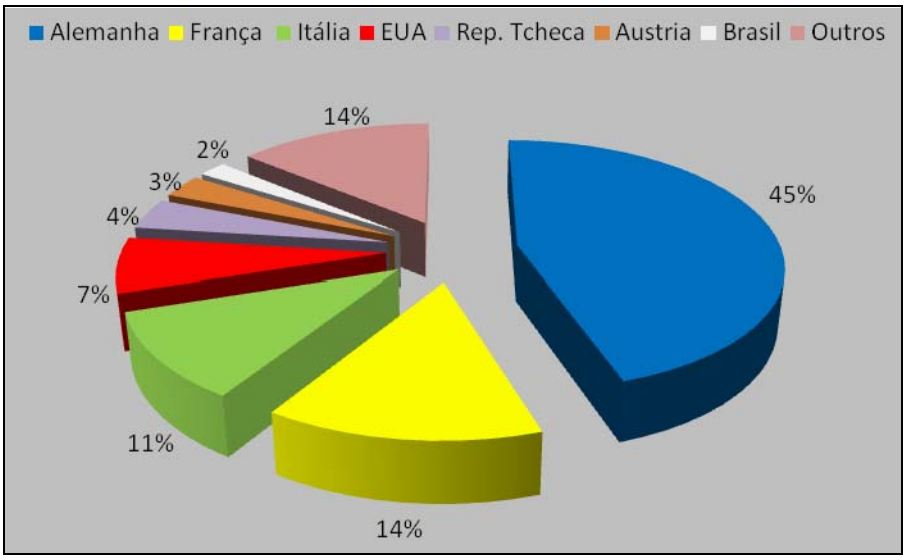

Figura 8: Distribuição dos principais países produtores de biodiesel no ano de 2005.

Fonte: Adaptado de OSAKI & BATALHA, 2008.

Os países do continente europeu foram os primeiros a aderirem à produção comercial do biodiesel no mundo. A Alemanha estabeleceu um expressivo programa de produção do biocombustível a partir da canola, sendo hoje o maior produtor e consumidor europeu de biodiesel. Depois de produzido, o biocombustível é distribuído de forma pura (B100), através de uma rede que conta com quase dois mil postos de venda do biodiesel. A França é atualmente o segundo maior produtor europeu de biodiesel. Em 2005, os biocombustíveis

representaram 1% do total de combustível vendido na França. A partir de 2008, os combustíveis deverão conter 5,75% de biodiesel; 7% em 2010 e 10% em 2015. Para atingir o objetivo de 2010, novas fábricas do biocombustível serão construídas em 14 regiões, sendo 15 de biodiesel e 6 de etanol, além de outras 11, abrangendo 5 de biodiesel e 6 de etanol que já estão em fase de implantação. A Itália iniciou seu programa de Biodiesel em 1992, junto com a França, a partir da iniciativa da União Européia. Em 2006 entrou em vigor a norma que reza que todo diesel deve conter 1% de biodiesel e que essa quantidade deve aumentar 1% ao ano até atingir 5% em 2010, conforme o programa da União Européia. Apesar de importar 80% da matéria-prima (óleo de colza e girassol), a produção de biodiesel reduz a despesa energética italiana em 0,3% (LIMA FILHO *et al.*, 2008).

Os EUA são o maior consumidor de combustíveis fósseis do mundo e está em busca de uma nova fonte de energia barata, renovável e que polua menos. Atualmente, existem 86 plantas industriais operando, 65 em construção e 13 em fase de ampliação no país, que conta com aproximadamente mil postos de distribuição espalhados por todo o país. A percentagem que tem sido mais cogitada para a mistura no diesel de petróleo é a de 20% de biodiesel (B20). O Programa Americano de Biodiesel é baseado em pequenos produtores. Outros países, como Áustria, República Tcheca, Argentina, Austrália, Tailândia, Taiwan, Coréia do Sul, Filipinas, China e Japão, já apresentam unidades de produção de biodiesel em operação. O Canadá e a Índia têm programas em andamento para implementar em sua matriz energética o biocombustível (LIMA FILHO *et al.*, 2008).

4.5. Transesterificação

O biodiesel pode ser obtido por diferentes tipos de processos, tais como: pirólise (craqueamento térmico), microemulsões, hidroesterificação (hidrólise e esterificação) e transesterificação. Segundo Geris e colaboradores (2007), a transesterificação da matéria-prima é atualmente a melhor rota para a produção do biodiesel, principalmente porque as características físicas dos ésteres de ácidos graxos são muito próximas daquelas do diesel. Além disso, este processo relativamente simples reduz a massa molecular para um terço em relação aos triglicerídeos, como também reduz a viscosidade e aumenta a volatilidade (PINTO *et al.*, 2005).

A transesterificação ou alcoólise é um termo geral usado para descrever a reação orgânica onde um éster é transformado em outro éster através da troca do grupo alcoxila (Figura 9). Esta reação é reversível e prossegue essencialmente misturando os reagentes. A presença de um catalisador acelera consideravelmente esta conversão, como também contribui para aumentar o rendimento da mesma (SCHUCHARDT *et al.*, 1998).

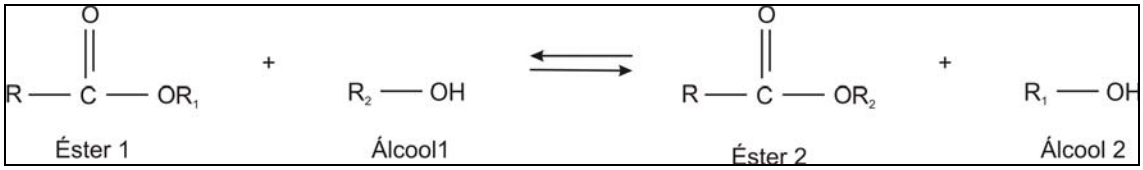

Figura 9: Equação geral da reação de transesterificação ou alcoólise.

Fonte: Adaptado de SCHUCHARDT *et al.*, 1998.

Na transesterificação de uma gordura ou óleo, um triglicerídeo reage com um álcool na presença de um catalisador para formar uma mistura de ésteres de ácidos graxos e glicerol, como apresentado na Figura 10. O processo geral é uma seqüência de três reações consecutivas, na qual monoglicerídeos e diglicerídeos são formados como intermediários (SCHUCHARDT *et al.*, 1998). Para uma transesterificação estequiometricamente completa, uma proporção molar 3:1 de álcool por triglicerídeo é necessária. Entretanto, devido ao caráter reversível da reação, o agente transesterificante (álcool) geralmente é adicionado em excesso contribuindo, assim, para aumentar o rendimento do éster, bem como permitir a sua separação do glicerol formado (subproduto) (GERIS *et al.*, 2007).

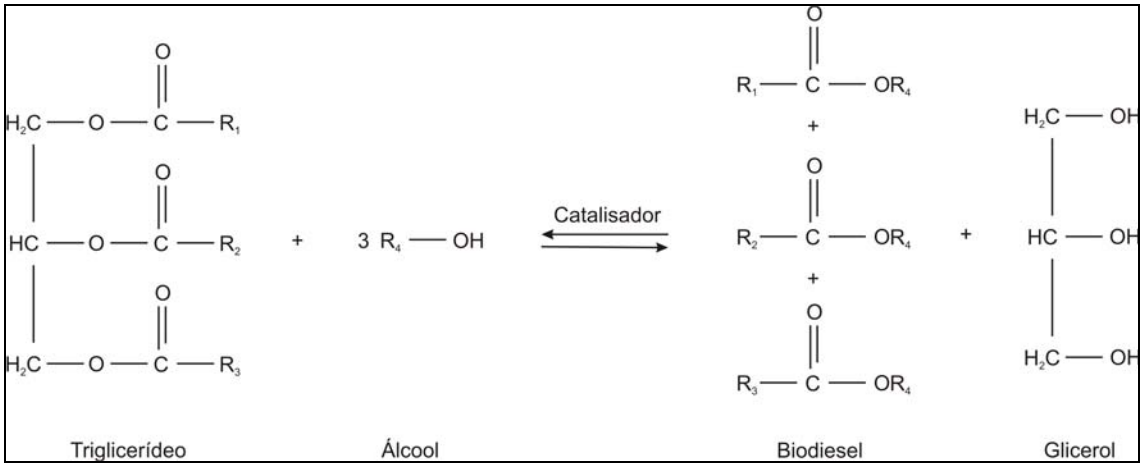

Figura 10: Equação da transesterificação de um triglicerídeo.

Fonte: Adaptado de SCHUCHARDT *et al.*, 1998.

Vários fatores influenciam a reação de transesterificação, tais como: tipo de catalisador, tipo de álcool, razão molar álcool/óleo, temperatura, pureza dos reagentes (principalmente a presença de água) e quantidade de ácidos graxos livres (SCHUCHARDT *et al.*, 1998).

Segundo Ferrari e colaboradores (2005), com relação ao agente transesterificante (álcool), o processo reacional ocorre preferencialmente com álcoois de baixa massa molecular, como por exemplo, metanol, etanol, propanol, butanol e álcool amílico, mas metanol e etanol são os mais freqüentemente empregados. Metanol é o mais utilizado no mundo devido ao seu baixo custo na maioria dos países e às suas vantagens físicas e químicas (polaridade, álcool de cadeia mais curta, reage rapidamente com o triglicerídeo e dissolve facilmente o catalisador básico) (MA & HANNA, 1999). Além disso, permite a separação simultânea do glicerol. A mesma reação usando etanol é mais complicada, pois requer um álcool anidro, bem como um óleo com baixo teor de água para levar à separação do glicerol (SCHUCHARDT *et al.*, 1998). No Brasil, apesar do etanol apresentar-se economicamente mais vantajoso que o metanol em razão da sua matéria-prima e oferta quanto comparado ao resto do mundo, a rota metílica ainda é a mais utilizada entre as plantas brasileiras de biodiesel.

A reação de transesterificação pode ser catalisada por ácidos ou bases, utilizando processo catalítico homogêneo ou heterogêneo. A transesterificação por catálise básica é rápida e de elevadas conversões. Além disso, catalisadores alcalinos são menos corrosivos do que os ácidos (PINTO *et al.*, 2005). Entre os catalisadores básicos estão os hidróxidos de metais alcalinos, carbonatos e alcóxidos de metais alcalinos (metóxido de sódio, etóxido de sódio, propóxido de sódio e butóxido de sódio) (MA & HANNA, 1999). Segundo Freddman e colaboradores (1986), a maior parte dos trabalhos descritos na literatura emprega catalisadores básicos, tais como KOH e NaOH, onde foram observados maior rendimento e seletividade, além de apresentarem um baixo preço no mercado. No entanto, outros catalisadores básicos não-iônicos podem ser usados na transesterificação dos triglicerídeos, evitando a formação de subprodutos indesejáveis como os sabões, entre eles estão a trietilamina, piperidina e guanidinas (SCHUCHARDT *et al.*, 1998).

O mecanismo de transesterificação por catálise básica de óleos vegetais é apresentado na Figura 11. O primeiro passo (equação 1) é a reação da base com o álcool, produzindo um alcóxido e o catalisador protonado. O ataque nucleofílico do alcóxido no grupo carbonila do triglicerídeo gera um intermediário tetraédrico (equação 2), onde a mistura de alquil ésteres e os correspondentes ânions do diglicerídeo são formados (equação 3). Este último desprotona o catalisador, o que regenera as espécies ativas (equação 4), que agora é capaz de reagir com uma segunda molécula de álcool, iniciando outro ciclo catalítico. Diglicerídeos e

monoglicerídeos são convertidos pelo mesmo mecanismo para uma mistura de alquil ésteres e glicerol (SCHUCHARDT *et al.*, 1998).

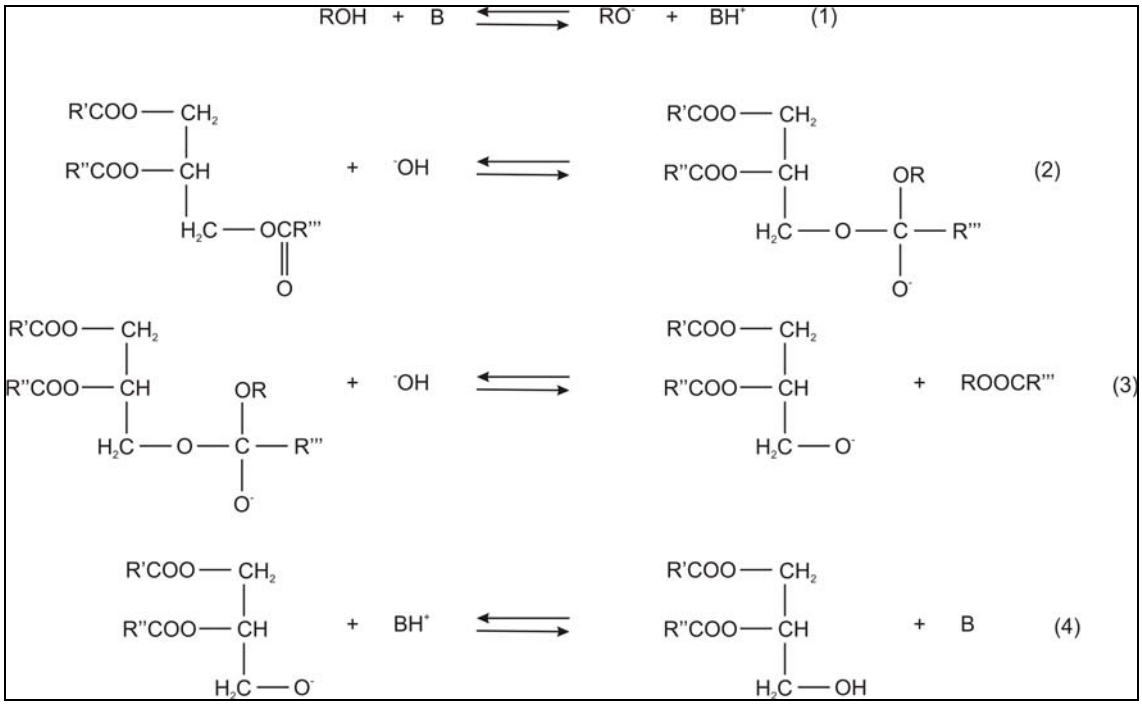

Figura 11: Mecanismo de transesterificação por catálise básica de óleos vegetais.

Fonte: Adaptado de SCHUCHARDT *et al.*, 1998.

Na transesterificação por catálise ácida, os catalisadores mais empregados são o ácido sulfúrico, o ácido clorídrico e os ácidos sulfônicos. A reação por catálise ácida é mais lenta que a catálise alcalina, necessitando de condições mais elevadas de temperatura e pressão (PINTO *et al.*, 2005). Embora a transesterificação por catálise ácida seja economicamente desvantajosa, esta é a melhor alternativa quando o óleo utilizado como matéria-prima tem alta concentração de ácidos graxos livres, a fim de evitar a produção de sabão (FREITAS, 2009).

O mecanismo da transesterificação de um monoglicerídeo através de catálise ácida é apresentado na Figura 12, o qual pode ser extendido para um diglicerídeo ou triglicerídeo. A protonação do grupo carbonila do éster gera o carbocátion II, o qual, depois de um ataque nucleofílico do álcool, produz o intermediário tetrahédrico III, que elimina glicerol para formar o novo éster IV, e regenerar o catalisador H^+. De acordo com este mecanismo, ácidos carboxílicos podem ser formados pela reação do carbocátion II com a água presente na mistura reacional. Isto sugere que uma transesterificação por catálise ácida deva ser efetuada

na ausência de água, a fim de evitar a formação de ácidos carboxílicos que reduzem o rendimento da mistura de alquil ésteres (SCHUCHARDT *et al.*, 1998).

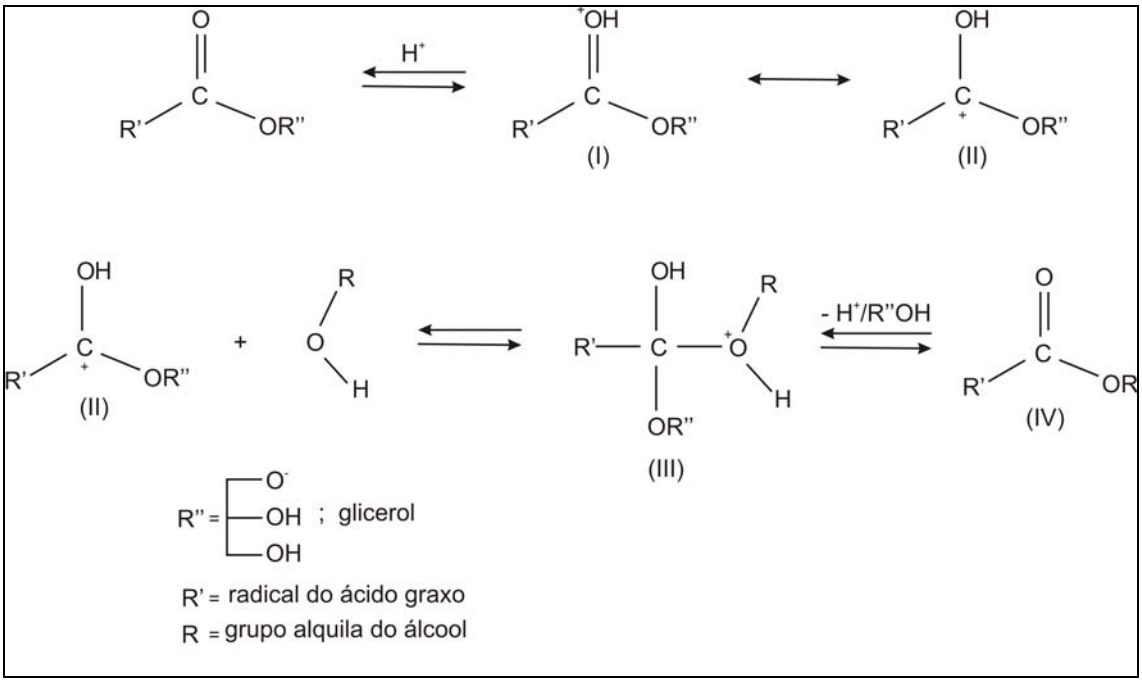

Figura 12: Mecanismo de transesterificação por catálise ácida de óleos vegetais.

Fonte: Adaptado de SCHUCHARDT *et al.*, 1998.

A utilização de enzimas e catalisadores heterogêneos na transesterificação de óleos vegetais vem sendo amplamente pesquisada em diversos países, a fim de minimizar problemas na catálise homogênea. A conversão enzimática de óleos vegetais em biodiesel oferece uma opção ambiental mais atrativa que os processos convencionais (GERIS *et al.*, 2007). Enzimas hidrolíticas como as lipases são usadas como biocatalisadores, embora o processo enzimático ainda não tenha sido desenvolvido comercialmente por apresentar um custo elevado (SCHUCHARDT *et al.*, 1998). Os catalisadores heterogêneos simplificam muito o pós-tratamento (separação e purificação) dos produtos da reação, são facilmente separados do sistema no final da reação, possibilitando seu reuso. Além disso, a utilização de catalisadores heterogêneos não produz sabão através da neutralização de ácidos graxos livres ou saponificação do triglicerídeo. No entanto, o desempenho ainda é desfavorável em comparação com os catalisadores alcalinos (PINTO *et al.*, 2005).

O biodiesel apresenta preço de mercado relativamente superior ao do diesel comercial. Porém, de acordo com Neto e colaboradores (2000), se o processo de obtenção deste biocombustível for otimizado, permitindo uma boa recuperação de glicerol e catalisador, seu preço pode se tornar bastante competitivo.

4.6. Glicerol

A reação de transesterificação do óleo gera um resíduo importante para a viabilidade econômica do processo de produção do biodiesel, a glicerina, a qual pode ser tratada e vendida para outros ramos da indústria química. Atualmente, o glicerol (glicerina tratada) possui ampla aplicação industrial, com destaque na indústria farmacêutica, têxtil, alimentícia, cosméticos, entre outras (ARRUDA, 2006). A glicerina é composta por glicerol (em maior parte); óleo que não reagiu; sabões quando o catalisador é alcalino; ésteres; excesso de álcool e água quando esta é utilizada no processo de separação dos ésteres do co-produto (SANTOS JÚNIOR & SANTOS, 2008). As Figuras 13 e 14 apresentam o processo simplificado de produção do biodiesel por transesterificação e o processo de tratamento da glicerina para obtenção do glicerol, respectivamente.

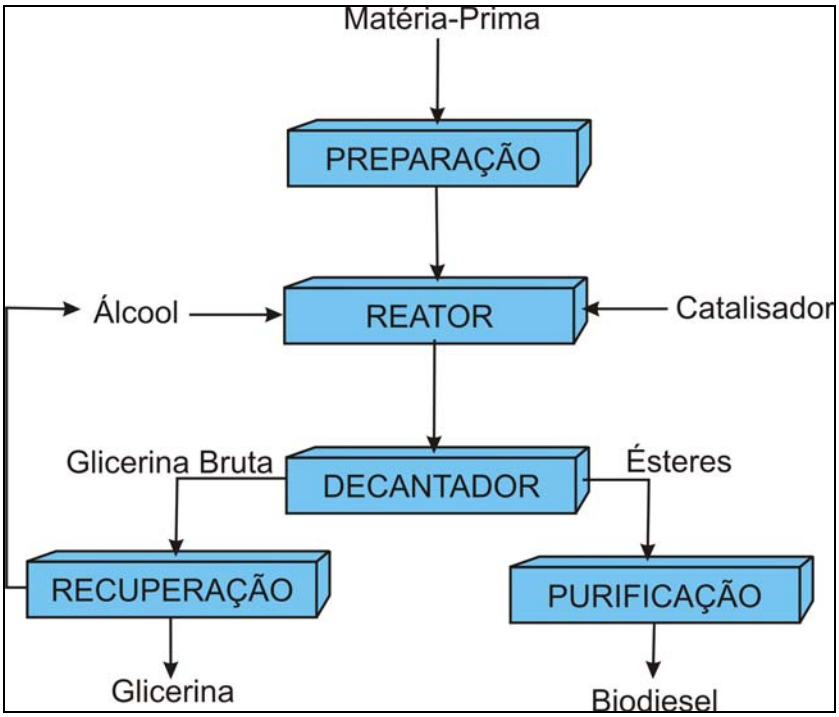

Figura 13: Processo simplificado de produção do biodiesel.

Fonte: Adaptado de PARENTE *et al.*, 2003.

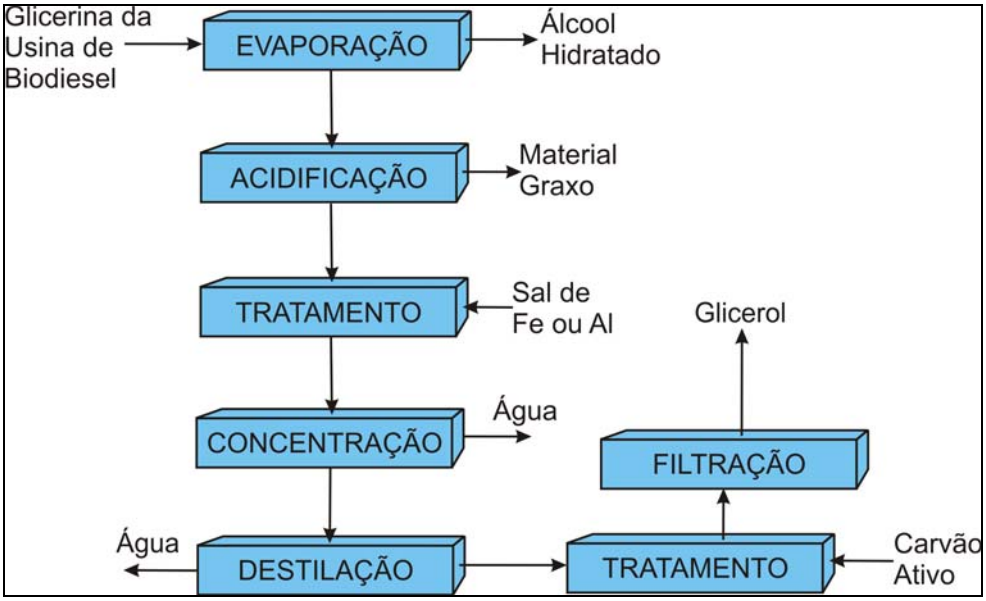

Figura 14: Processo de obtenção do glicerol.

Fonte: Adaptado de SANTOS JÚNIOR & SANTOS, 2008.

A quantidade de glicerol livre e total em amostras de biodiesel é também um indicativo de qualidade do biocombustível. O produto final da reação precisa ser separado e purificado, pois a presença de glicerol no biocombustível pode causar dano ao motor ciclo diesel, além da sua combustão produzir um composto altamente tóxico ao meio ambiente denominado acroleína.

Apesar da ampla aplicação do glicerol na indústria química, o seu mercado poderá enfrentar dificuldades em razão do excesso gerado com a produção de biodiesel, por isso uma série de pesquisas vem sendo realizada no mundo com o objetivo de ampliar a sua aplicação.

4.7. Especificação

A especificação do biodiesel destina-se a garantir a sua qualidade e é pressuposto para se ter um produto adequado ao uso. Os focos principais da especificação do biocombustível são: assegurar a qualidade; garantir os direitos do consumidor e preservar o meio ambiente. A viabilidade técnica de um combustível para motores diesel deve ser vista sob os seguintes grupos de fatores: poder de combustão, impactos ambientais das emissões, compatibilidade ao uso e compatibilidade ao manuseio. Atualmente, o documento que estabelece os métodos, as

normas e os valores de especificação do biodiesel é a Resolução ANP Nº 07 de Março de 2008.

O poder de combustão de uma substância, proposta como um combustível, diz respeito ao seu grau de facilidade em realizar a combustão no equipamento na forma desejada, na produção de energia mecânica mais adequada. Em motores diesel a combustão relaciona-se as seguintes propriedades essenciais do combustível: poder calorífico e o índice de cetano. A viscosidade cinemática e a tensão superficial, pelo fato de definirem a qualidade de pulverização na injeção do combustível, participam também como fatores de qualidade na combustão.

Os impactos ambientais das emissões constituem uma característica básica importante. O teor de enxofre e de hidrocarbonetos aromáticos, além do poder de combustão, são características importantes inerentes aos impactos das emissões.

A compatibilidade ao uso diz respeito à longevidade, não somente do motor como dos seus entornos, representada pela lubricidade e pela corrosividade, sendo esta última, definida principalmente pelo teor de enxofre e pela acidez do combustível.

A compatibilidade ao manuseio, diz respeito aos transportes, aos armazenamentos e a distribuição do combustível, sendo a corrosividade, a toxidez e o ponto de fulgor as propriedades mais importantes.

As características físicas e químicas do biodiesel são semelhantes entre si e independem de sua origem, isto é, da natureza da matéria-prima ou do agente de transesterificação, etanol ou metanol. O biodiesel oriundo do óleo de mamona, por exemplo, foge um pouco dessa regra no que diz respeito à viscosidade. No entanto, as demais propriedades são inteiramente equivalentes.

4.8. Impacto Ambiental

Os principais poluentes emitidos para a atmosfera são provenientes dos processos industriais e da combustão incompleta dos motores da frota veicular nos grandes centros urbanos. Segundo Corrêa (2005), a contribuição da poluição dos veículos automotores é estimada em 77% para o Rio de Janeiro e 95% para São Paulo; desta forma, a utilização de biodiesel oferece grandes vantagens para o meio ambiente, tendo em vista que a emissão de poluentes é menor que a do óleo diesel.

As emissões de monóxido e dióxido de carbono, enxofre e material particulado do biodiesel são inferiores às do diesel convencional. A ausência de enxofre confere ao biodiesel uma grande vantagem, pois elimina a emissão de gases de enxofre (mercaptanas e SO_2), compostos responsáveis pela acidificação das chuvas. No entanto, os níveis de emissões de gases nitrogenados são maiores dependendo da fonte da matéria-prima utilizada para produzir o biodiesel. A emissão de hidrocarbonetos proveniente da utilização do biodiesel de óleo de soja é inferior ao óleo diesel (COSTA NETO *et al.*, 2000). Cabe ressaltar que a utilização da rota etílica na produção do biocombustível também contribui positivamente sobre o meio ambiente, já que o etanol é menos agressivo que o metanol e a cadeia produtiva da cana-de-açúcar ajuda a diminuir os efeitos da emissão de CO_2, uma vez que a plantação retira da atmosfera o gás carbônico produzido na queima do biodiesel e outros combustíveis fósseis.

Segundo Costa Neto *et al*. (2000), para a emissão de poluentes a partir de biodiesel obtido de óleo usado em frituras, também foi observado que os níveis de hidrocarbonetos, monóxido de carbono e materiais particulados foram inferiores ao diesel. No teste com motor estacionário e principalmente, com o motor em movimento, houve redução de 50% desses poluentes. Embora a emissão de gases nitrogenados tenha sido superior, tal comportamento não foi diferente daquele observado para outros tipos de ésteres provenientes de matérias-primas não utilizadas previamente em frituras.

Outro aspecto relevante com relação ao biodiesel obtido a partir de rejeitos gordurosos envolve o aproveitamento destes resíduos como uma alternativa ambiental, resolvendo o problema sério da disposição final inadequada destes rejeitos no meio ambiente.

4.9. Impacto Social

A cadeia produtiva do biodiesel proveniente de óleo vegetal – cultivo de oleaginosas e produção industrial do biocombustível – tem grande potencial de geração de emprego e renda através da inclusão social, a fixação do homem no campo e a criação de novos mercados agrícolas. Para estimular esse processo, o Governo Federal lançou o Selo Combustível Social, um conjunto de medidas específicas visando estimular a inclusão social na agricultura. O programa é um componente de identificação concedido pelo Ministério do Desenvolvimento Agrário aos produtores de biodiesel que promovam a inclusão social e o desenvolvimento regional por meio da geração de emprego e de renda para os agricultores familiares (Instrução Normativa N° 01 de Julho de 2005).

O Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel – PNPB não é restritivo, permite a utilização de diversas oleaginosas ou matérias-primas animais para a produção de biodiesel. Esta flexibilidade possibilita a participação do agronegócio e da agricultura familiar e o melhor aproveitamento do solo disponível para a agricultura no País. Independente da matéria-prima e da rota tecnológica, o biodiesel é introduzido no mercado nacional de combustíveis com especificação única. Ainda que cada oleaginosa tenha suas próprias características, tanto o biodiesel de mamona, soja, palma, sebo ou de girassol são passíveis de atender à qualidade definida nesta especificação definida apela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis.

A produção de biodiesel por transesterificação via rota etílica traz a necessidade do aumento na produção de álcool. Consequentemente, o projeto de biodiesel estimula também o desenvolvimento do setor sucroalcooleiro, gerando novos investimentos, emprego e renda. A utilização de biodiesel reduziria os gastos de petróleo destinados à produção de diesel e da dependência do diesel importado, o que pode permitir uma nova fonte de financiamento para o seu desenvolvimento, possibilitando que este utilize recursos também em outras áreas prioritárias, como educação e saúde.

Segundo Lima (2004), na região semi-árida nordestina, vivem mais de 2 milhões de famílias em péssimas condições de vida. A inclusão social e o desenvolvimento regional, especialmente via geração de emprego e de renda, devem ser os princípios básicos das ações direcionadas ao biodiesel, o que implica dizer que sua produção e consumo devem ser promovidos de forma descentralizada e não-excludente em termos de rotas tecnológicas e matérias-primas utilizadas.

Capítulo 5: Métodos de Caracterização

Os métodos utilizados para identificar a composição, a natureza química e o comportamento reológico e térmico dos biocombustíveis obtidos, foram: análise térmica, espectroscopia na região do infravermelho e reologia.

5.1. Análise Térmica

A análise térmica é definida como um conjunto de técnicas que permitem medir as mudanças de uma propriedade física ou química de uma substância ou material em função da temperatura ou do tempo, enquanto essa substância é submetida a um programa controlado de temperatura e sob uma atmosfera específica (MOTHÉ & AZEVEDO, 2002). Na análise térmica, as técnicas mais utilizadas são: TG, DTG, DTA e DSC.

5.1.1. Termogravimetria (TG)

A curva de termogravimetria (TG) ou análise termogravimétrica (TGA) fornece informações sobre a composição e estabilidade térmica de uma substância ou material. Esta análise baseia-se no estudo da variação da massa de uma amostra em atmosfera controlada sob aquecimento ou resfriamento, resultante de uma transformação física ou química em função do tempo ou temperatura (MOTHÉ & AZEVEDO, 2002).

5.1.2. Termogravimetria Derivada (DTG)

A técnica DTG visa facilitar a avaliação e melhorar a visualização da curva da TG, ela surgiu do desenvolvimento de instrumentos capazes de registrar, automaticamente as derivadas dessas curvas. Essa derivada auxilia no esclarecimento dos passos da curva de TG, isso porque no lugar da curva degrau (estágio de decomposição correspondente à variação da massa), a curva de DTG fornece um pico de fácil observação. Os picos determinam áreas proporcionais às variações de massa, tornando as informações, visualmente mais acessíveis (MOTHÉ & AZEVEDO, 2002).

5.1.3. Análise Térmica Diferencial (DTA)

DTA é a técnica pela qual a diferença de temperatura (ΔT) entre a substância e o material de referência (termicamente estável) é medida em função da temperatura, enquanto ambos são submetidos a um programa controlado de temperatura. As variações de temperatura na amostra são devido às transições entálpicas ou reações endotérmicas ou exotérmicas. As curvas de DTA representam os registros de ΔT em função da temperatura ou do tempo, de modo que os eventos (endotérmicos ou exotérmicos) são apresentados na forma de picos (MATOS *et al.*, 2007).

5.1.4. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

DSC é a técnica de análise térmica, na qual se mede a diferença de energia fornecida à substância e a um material de referência (estável), em função da temperatura, enquanto ambos são submetidos a uma programação controlada de temperatura. Existem duas configurações possíveis para aparelhos desta técnica: DSC com compensação de potência e DSC com fluxo de calor. Na primeira configuração a amostra e o material de referência são aquecidos em compartimentos separados em condições isotérmicas e submetidos à igual variação de potência de entrada no forno. No caso da DSC com fluxo de calor, a amostra e o material de referência são colocados em cápsulas idênticas, localizadas sobre o disco termoelétrico e aquecidas por uma única fonte de calor. Os eventos são apresentados na curva de DSC como picos, que correspondem a processos endotérmicos ou exotérmicos (MATOS *et al.*, 2007).

5.2. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Espectroscopia de absorção na região do infravermelho é uma técnica que verifica, através de absorções em faixas de comprimentos de ondas determinadas, a presença ou ausência de grupos funcionais que podem levar a estrutura da molécula.

A radiação de absorção na região do infravermelho se refere à parte do espectro eletromagnético entre a região do visível e a região das micro-ondas. A região da radiação do infravermelho, entre 4000 e 600 cm^{-1}, é bastante útil. A energia da radiação nessa região é

absorvida pela molécula orgânica e convertida em vibração molecular. A configuração de energia de absorção obtida é chamada de espectro na região de infravermelho. Em sua forma usual, o espectro é um gráfico de intensidades (% de transmitância ou absorbância) versus comprimento de onda ou frequência de absorção. A unidade do comprimento de onda é o mícron (μm), igual a 10^{-3} mm. As frequências geralmente são expressas em termos de números de ondas (υ), cuja unidade é em cm^{-1}. As intensidades das bandas são expressas como transmitância (T) ou absorbância (A). Transmitância é a razão da força radiante transmitida por uma amostra pela força incidente na amostra. Absorbância é o logaritmo na base 10 da transmitância, $A=\log_{10}(1/T)$ (CORREIA, 2006).

As duas áreas mais importantes para um exame preliminar estão nas regiões acima de 1350 cm^{-1} e na região entre 900-650 cm^{-1}. As bandas entre essas regiões são, em geral, complexas, e são examinadas de acordo com o que é visto no espectro nas regiões de maior e menor energia (CORREIA, 2006).

5.3. Reologia

O termo reologia origina-se do grego *rhéos*, que significa fluxo ou corrente, e logia, que significa estudo. Sendo assim, a reologia estuda o comportamento do fluxo, que pode ser considerado como a deformação de um corpo sob a ação de tensões. O termo é comumente aplicado aos estudos de líquidos e materiais tipo líquidos, como tintas, soluções de polímeros, polímeros fundidos, isto é, materiais que fluem, embora a reologia também inclua o estudo de deformações de sólidos (MOTHÉ *et al.*, 2006).

A reologia clássica considera dois materiais como ideais: o sólido elástico e o liquido ou fluido viscoso. Sólidos ideais deformam-se elasticamente e a energia requerida para a deformação é completamente recuperada quando a tensão é removida. Fluidos ideais, como líquidos e gases, deformam-se irreversivelmente, a energia requerida para a deformação é dissipada pelo fluido sob a forma de calor e não pode ser recuperada pela remoção da força exercida (MOTHÉ *et al.*, 2006). A deformação ocorre no caso do material estar no estado sólido, e o escoamento, quando a matéria está no estado líquido. No caso dos sólidos, a propriedade reológica que tem apresentado maior interesse é a elasticidade; e no caso dos líquidos, é a sua viscosidade (DIAZ *et al*., 2004).

5.3.1 Reologia de Fluidos

O estudo da deformação em fluidos pode ser compreendido pelo conceito de viscosidade introduzido por Isaac Newton em 1687. Em sua abordagem matemática, Newton utilizou o modelo de duas placas paralelas de áreas A, separadas por uma distância y e movimentadas através da aplicação de uma força F. Na Figura 15, é apresentada a associação de hipóteses do escoamento simples de fluidos colocados entre duas placas paralelas e submetidos à deformação contínua a uma taxa cisalhante variável.

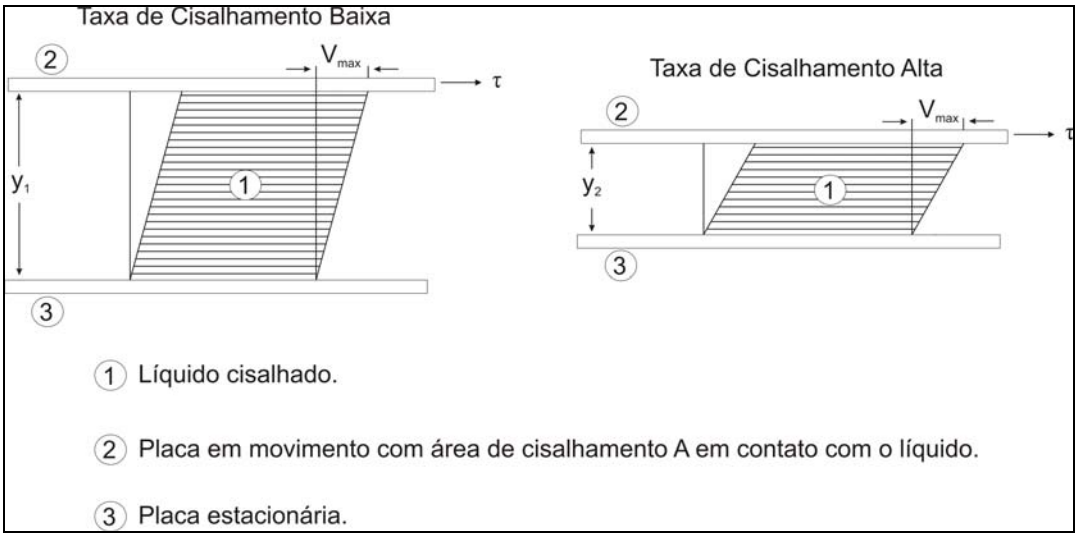

Figura 15: Modelo de placas paralelas utilizadas por Newton para explicar a viscosidade de um líquido.
Fonte: Adaptado de MOTHÉ, 2009.

A viscosidade pode ser definida como uma propriedade física de um líquido ao resistir ao fluxo induzido pelo cisalhamento. Viscosidade é sinônimo do atrito interno e é a medida da resistência ao escoamento. Uma força (F) ao ser aplicada tangencialmente em uma área (A), necessária para produzir uma deformação contínua do fluido, é conhecida como tensão de cisalhamento (τ), como mostra a expressão $\tau = (F/A)$. Tensão de cisalhamento é a tensão tangencial observada entre a parede do recipiente e a camada externa do líquido, assim como entre todas as camadas do fluido. O cisalhamento simples pode ser considerado um processo no qual vários planos paralelos, infinitamente finos, deslizam um sobre os demais.

A taxa de cisalhamento ou deformação (γ) pode ser determinada através de uma expressão matemática que relaciona a diferença entre as velocidades de duas partículas com a distância

entre elas, como mostra a equação $\gamma = (\Delta v/\Delta y)$, onde Δv é a diferença de velocidade entre duas camadas de fluidos adjacentes e Δy é a distância entre as camadas. A taxa de cisalhamento é proporcional a tensão de cisalhamento aplicada ao fluido. Essa constante de proporcionalidade é chamada de coeficiente de viscosidade ou viscosidade dinâmica (μ), segundo a expressão $\tau = \mu.(\Delta v/\Delta y) = \mu.\gamma$.

5.3.2. Classificação Reológica dos Fluidos

Os fluidos podem ser divididos em ideais e reais. Os ideais são os que possuem viscosidade igual a zero e são hipotéticos; em um escoamento ideal não existem tensões cisalhantes. Os fluidos reais são divididos em newtonianos e não-newtonianos. A diferença básica entre eles é que os fluidos newtonianos apresentam viscosidade constante, enquanto os não-newtonianos têm a viscosidade variando com a taxa de cisalhamento e, em alguns casos, como o tempo de cisalhamento.

Nos fluidos newtonianos, a deformação aumenta de forma continua e linear, independente da tensão aplicada e a viscosidade independe da taxa de cisalhamento. Assim a relação entre tensão de cisalhamento (τ) e taxa de cisalhamento (γ) é linear, ou seja, uma linha reta passando, como mostra a equação $\tau = \mu.\gamma$ (MOTHÉ *et al.*, 2006). Como exemplos de fluidos newtonianos, podem-se citar a água e os óleos vegetais. Os fluidos não-newtonianos podem ser divididos em duas classes: viscoelásticos e inelásticos. Os inelásticos por sua vez se subdividem em fluidos independentes do tempo e fluidos dependentes do tempo. Os fluidos não-newtonianos dependentes do tempo podem ser classificados como reopéticos e tixotrópicos; e os não-newtonianos independentes do tempo são classificados como dilatantes, pseudoplásticos, plásticos de Bingham ou pseudoplásticos com limite de escoamento. A Figura 16 apresenta a classificação dos fluidos segundo o seu comportamento reológico.

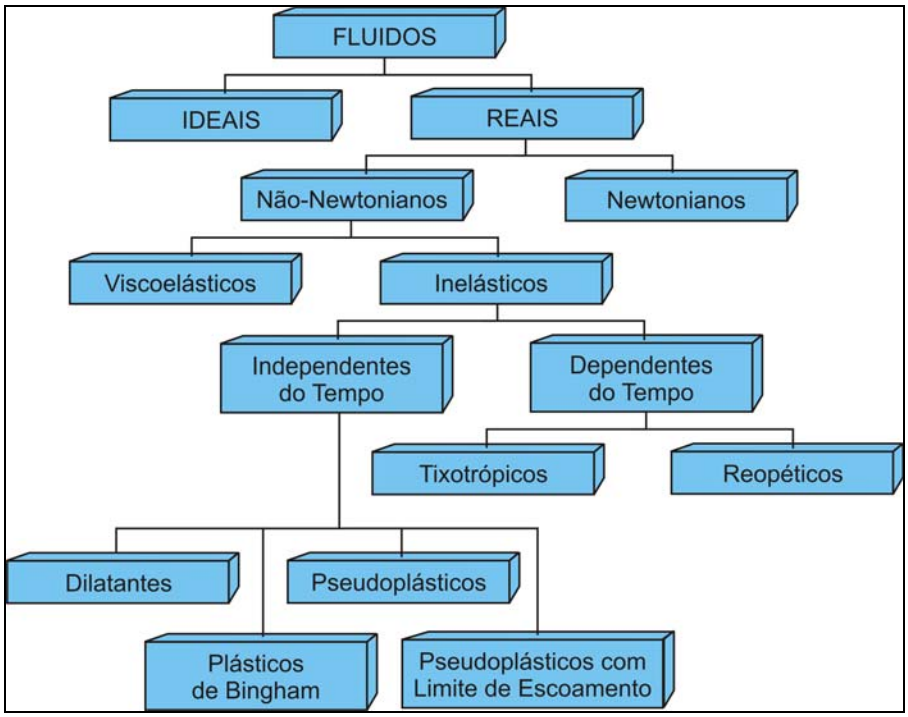

Figura 16: Classificação dos fluidos segundo seu comportamento reológico.

Fonte: Adaptado de MOTHÉ, 2009.

5.3.3. Fluidos Não-Newtonianos Independentes do Tempo

Os fluidos independentes do tempo de cisalhamemto são aqueles cuja viscosidade depende somente da taxa de cisalhamento. Os fluidos não-newtonianos não apresentam uma relação linear entre a tensão de cisalhamento e a taxa de cisalhamento, isto é, os valores da viscosidade mudam com a variação nos valores da taxa de cisalhamento, podendo aumentar ou diminuir, de acordo com as características de cada fluido. Para alguns fluidos, os valores de viscosidade diminuem com o aumento da taxa de cisalhamento; nesse caso, diz-se que o material possui comportamento pseudoplástico. Esse fato pode ser explicado pela orientação das moléculas na direção do fluxo, o que torna a resistência ao escoamento cada vez menor. Quando o contrário acontece, ou seja, a viscosidade aumenta com aumento da taxa de cisalhamento, diz-se que o material possui comportamento dilatante. O comportamento dilatante pode ser evidenciado em suspensões altamente concentradas, cujas partículas constituintes são irregulares e não se orientam facilmente, ou em polímeros fundidos onde há formação de cristais durante o processo de escoamento (MOTHÉ, 2009).

Materiais com limite de escoamento necessitam de uma tensão de cisalhamento para começar a fluir. O limite de escoamento pode ser explicado em termo da estrutura interna

tridimensional, a qual o movimento para tensões inferiores a tensão crítica de escoamento (τ_o). Pode-se dizer que, quando as forças externas são inferiores as forças internas que formam a rede, o material se comporta como um sólido deformando-se elasticamente. Somente quando as forças externas são fortes o suficiente para destruírem a rede, a estrutura entra em colapso, e o sólido passa a escoar como um fluido (CORREIA, 2006). Dois tipos de fluidos apresentam este tipo de comportamento: fluidos de Bingham e fluidos com plasticidade. A principal diferença entre os dois está na região de escoamento, ou seja, após ser atingida a tensão crítica de escoamento (τ_o). Para um fluido de Bingham, o líquido escoa mantendo uma relação constante entre a tensão e a taxa de cisalhamento; no caso de fluidos com plasticidade, essa relação não é constante e o material se comporta como um fluido pseudoplástico (MOTHÉ, 2009). A Figura 17 apresenta as curvas de fluxo de um fluido newtoniano e dos fluidos não-newtonianos independentes do tempo de cisalhamento.

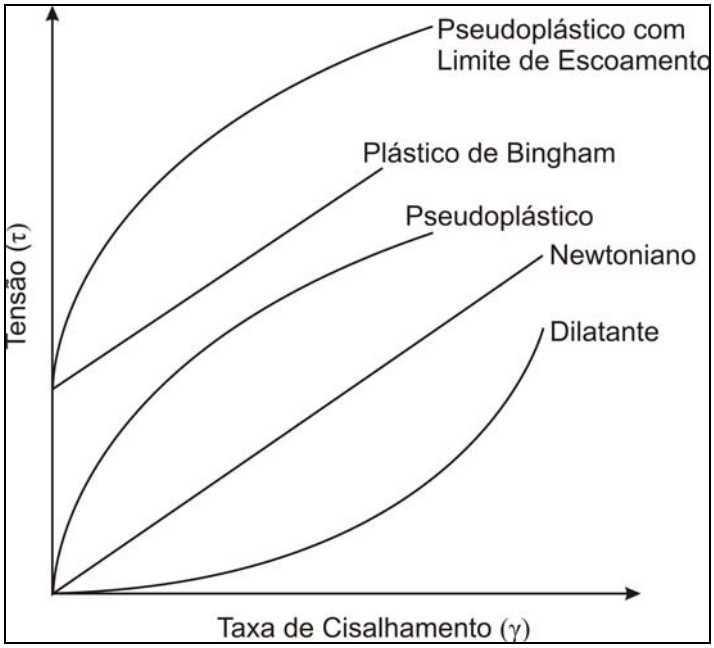

Figura 17: Curvas de fluxo de fluidos newtoniano e não-newtonianos independentes do tempo.

Fonte: Adaptado de MOTHÉ, 2009.

5.3.4. Fluidos Não-Newtonianos Dependentes do Tempo

Em relação à mudança da viscosidade com o tempo de cisalhamento, existem dois tipos de fluidos, o tixotrópico e o reopético. Os fluidos tixotrópicos apresentam uma diminuição da viscosidade com o tempo, quando submetidos a uma taxa de cisalhamento constante. Já os

fluidos considerados reopéticos apresentam um aumento da viscosidade com o tempo (FERREIRA *et al.*, 2005). A curva de tixotropia é similar a da pseudoplasticidade enquanto a viscosidade aparente diminui à medida que a taxa de cisalhamento aumenta. Difere dela, porém, quando a viscosidade aparente não depende só da taxa de cisalhamento, mas também do tempo. A reopexia é um espessamento dependente do tempo. A tensão de cisalhamento e a taxa de cisalhamento não são univocamente relacionadas, ou seja, existem dois valores de tensão de cisalhamento para cada valor de taxa de cisalhamento e vice-versa (CORREIA, 2002). A Figura 18 apresenta as curvas de fluxo dos fluidos não-newtonianos dependentes do tempo de cisalhamento.

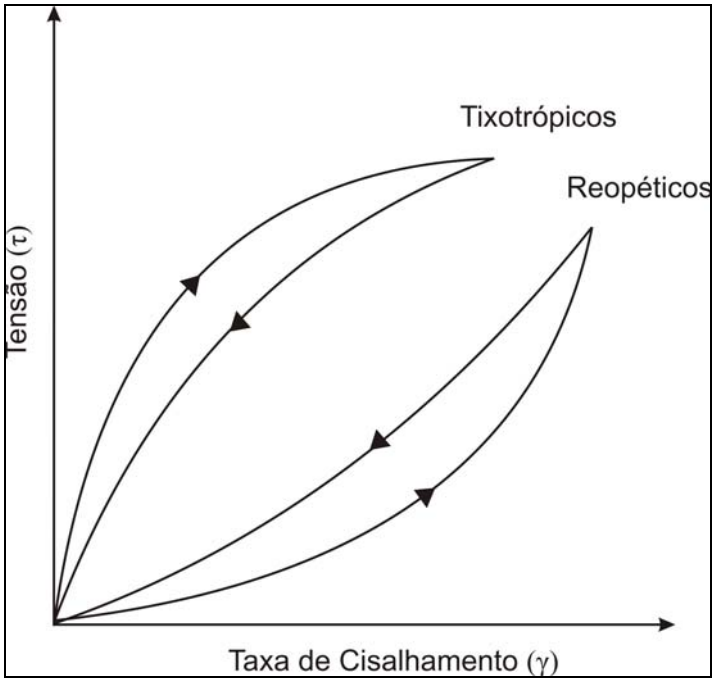

Figura 18: Curvas de fluxo de fluidos não-newtonianos dependentes do tempo.

Fonte: Adaptado de MOTHÉ, 2009.

Capítulo 6: Métodos de Especificação

Os ensaios utilizados para especificar os biocombustíveis obtidos, conforme a Resolução ANP N° 07 de Março de 2008, foram: densidade, viscosidade cinemática, calor específico, ponto de fulgor, índice de saponificação e índice de acidez.

6.1. Densidade

A densidade do biodiesel é uma característica que participa como fator de qualidade na combustão por estar associada à qualidade de pulverização na injeção do combustível. A densidade do biodiesel deve ser mantida dentro da faixa estabelecida pela Resolução ANP Nº 7 de Março de 2008, uma vez que exerce influência sobre a viscosidade cinemática do combustível.

6.2. Viscosidade Cinemática

A viscosidade cinemática é uma das mais importantes características do biodiesel e deve ser mantida dentro da faixa estabelecida pela Resolução ANP Nº 7 de Março de 2008, uma vez que exerce uma grande influência fluidodinâmica sobre as propriedades de um combustível no que diz respeito à operação dos motores diesel, tais como, circulação e injeção de combustível (CONCEIÇÃO *et al*., 2005).

6.3. Calor Específico

O calor específico é uma grandeza física que define a variação térmica de determinada substância ao receber determinada quantidade de calor. Quanto menor o Cp de um corpo, maior é a facilidade de elevar sua temperatura. A equação do calor específico (Cp) é definida pela razão entre a quantidade de calor que a substância troca (Q) e o produto entre a sua massa (m) e a variação de temperatura sofrida (ΔT), $Cp=Q/(m.\Delta T)$. A Resolução ANP Nº 7 de Março de 2008 não estabelece um valor máximo ou mínimo para o calor específico do biodiesel.

6.4. Ponto de Fulgor

O ponto de fulgor é a menor temperatura na qual o combustível, ao ser aquecido pela aplicação de uma chama sob condições controladas, gera uma quantidade de vapores que se inflamam. O ponto de fulgor deve ser mantido acima do limite estabelecido pela Resolução ANP Nº 7 de Março de 2008, pois é um fator de grande importância relacionado à inflamabilidade do produto, trata-se de dado importante para classificação dos produtos combustíveis, em especial no que tange à segurança e aos riscos de transporte, armazenamento e manuseio.

6.5. Índice de Saponificação

O índice de saponificação é definido como o número de miligramas de hidróxido e potássio necessários para saponificar os ácidos graxos livres contidos em um grama de amostra. Este ensaio é importante a fim de garantir a qualidade do biodiesel quanto ao seu poder de combustão. A Resolução ANP Nº 7 de Março de 2008 não estabelece um valor máximo ou mínimo para o índice de saponificação do biodiesel.

6.6. Índice de Acidez

O índice de acidez é definido como o número de miligramas de hidróxido de potássio necessários para neutralizar os ácidos graxos livres contidos em um grama de amostra. A determinação da acidez do combustível é um ensaio de extrema importância a fim de evitar a corrosão, garantindo a vida útil do motor. O índice de acidez deve ser mantido abaixo do limite estabelecido pela Resolução ANP Nº 7 de Março de 2008, pois está relacionado à compatibilidade ao uso do combustível, o que diz respeito à longevidade do motor e de seus entornos, representada pela lubricidade e pela corrosividade, sendo esta última, definida principalmente pela acidez do combustível.

Capítulo 7: Planejamento Experimental Estatístico

Em processos industriais há vários fatores ou variáveis que afetam a qualidade do produto final. A tarefa da otimização de um determinado processo pode ser prolongada e dispendiosa se uma ferramenta adequada não for utilizada. O Planejamento Experimental Estatístico vem sendo considerado uma ferramenta eficaz e imprescindível para o desenvolvimento de processos, principalmente quando um grande número de variáveis está envolvido. Tal ferramenta é um conjunto de técnicas matemáticas e estatísticas, cuja aplicação permite selecionar a combinação de níveis ótimos na obtenção da melhor resposta para uma dada situação, ou seja, otimizar a resposta de um determinado processo.

Métodos multivariados, aqueles utilizados quando se tem duas ou mais variáveis (fatores) envolvidas, transformam dados em informação. A principal vantagem de utilizar métodos multivariados está na redução do número de ensaios realizados com planejamentos experimentais e ainda obter resultados mais precisos do que aqueles provenientes de métodos univariados, aqueles utilizados quando se tem apenas uma variável (CORREIA, 2002). Análise Fatorial é um método multivariado que tem como objetivo examinar a interdependência entre variáveis e a sua principal característica é a capacidade de redução de dados.

O Planejamento Experimental Estatístico pode ser realizado pelo software *Statistica* e, dentre as várias análises feitas por este programa computacional, os resultados podem ser fornecidos em forma de gráficos, tais como: os gráficos de Pareto e de Superfícies de Resposta. O gráfico de Pareto apresenta o efeito real das variáveis independentes sobre a variável dependente. Os valores dos efeitos estimados apresentados neste gráfico possibilitam verificar se as variáveis independentes são estatisticamente significativas. O gráfico de Superfície de Resposta fornece uma visualização tridimensional da variação de duas variáveis independentes em relação à variável dependente (CORREIA, 2002).

Com o uso da metodologia de Planejamento Experimental Estatístico é possível otimizar as condições de processo, maximizando rendimentos, produtividade e viabilidade comercial, minimizando custos, ou mesmo conduzindo o processo à obtenção de um produto com as especificações desejadas, obtendo resultados com altos índices de confiabilidade.

Capítulo 8: Materiais e Métodos

8.1. Desodorização do Óleo Residual de Peixe

A partir do óleo residual cru adquirido do processo de beneficiamento da sardinha foi realizado um processo de desodorização para remoção de compostos mais voláteis, responsáveis pelo odor característico do óleo de peixe. As Figuras 19 e 20 apresentam o óleo residual cru de peixe e a aparelhagem utilizada na desodorização do rejeito, respectivamente. A aparelhagem consiste em uma coluna contendo o óleo com insuflação de dióxido de carbono, o que permite a remoção de odores indesejáveis.

Figura 19: Óleo residual cru proveniente do processo de beneficiamento da sardinha.

Figura 20: Coluna utilizada na desodorização do óleo residual cru de peixe.

8.2. Síntese do Biodiesel

Foram realizadas cerca de 60 reações para a obtenção do biodiesel, através da reação de transesterificação a partir de duas fontes diferentes de triglicerídeos: óleo de fritura usado e o óleo residual de peixe. O hidróxido de sódio (NaOH) foi utilizado como catalisador e o etanol foi o álcool escolhido para ser o agente transesterificante. Em cada experimento, foram usados 20 g de matéria-prima (rejeito oleoso), 20 g de etanol e dois níveis de variação para os parâmetros: temperatura (25 e 50 °C), tempo de reação (1 e 2 horas) e quantidade de catalisador (0,1 e 0,3 g). Também foi realizada a triplicata de uma reação com parâmetros cujos valores foram intermediários aos citados, ou seja, temperatura de 37,5°C, tempo de reação de 1,5 horas e quantidade de catalisador de 0,2 g. Ao final de cada reação, foram adicionados 35 mL de água destilada para a separação de fases, onde a mistura reacional permaneceu durante 24 horas.

A vidraria e os equipamentos utilizados para cada reação foram: proveta (25 mL), becher (250 mL), bastão de vidro, espátula, funil de separação (600 mL), termômetro, agitador magnético e placa de aquecimento. A Figura 21 mostra a aparelhagem utilizada no laboratório para a realização das reações e separação de fases. As Figuras 22 e 23 apresentam as reações de transesterificação dos rejeitos dos óleos de fritura e de peixe, respectivamente. As etapas de separação das misturas resultantes de tais reações são apresentadas nas Figuras 24 e 25.

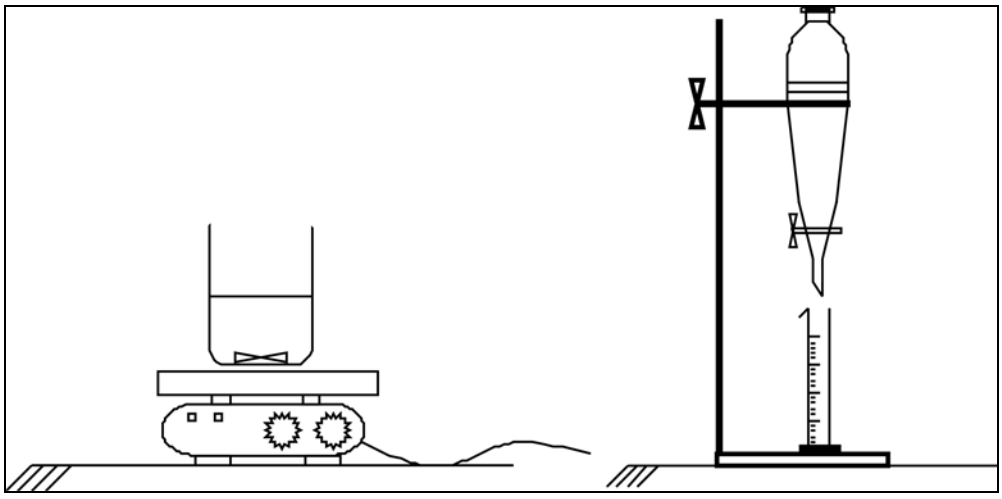

Figura 21: Desenho da aparelhagem em bancada.

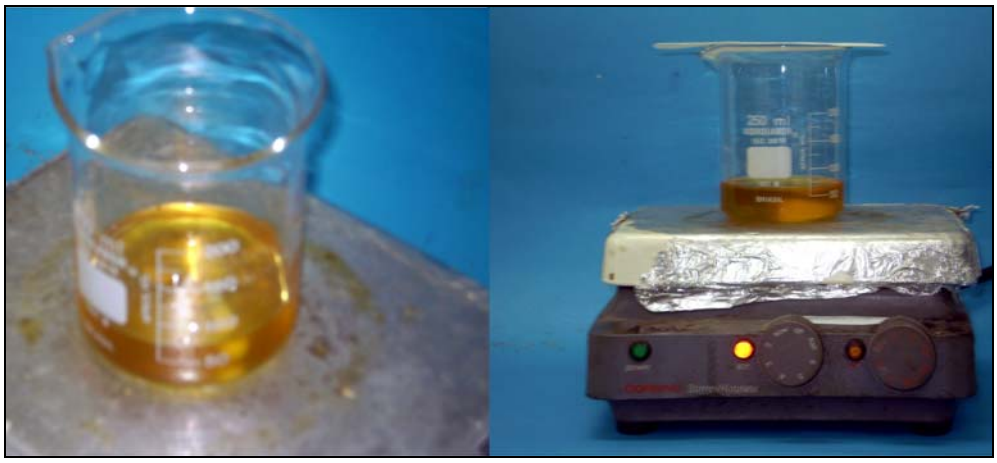

Figura 22: Reação de transesterificação do rejeito do óleo de fritura.

Figura 23: Reação de transesterificação do rejeito do óleo de peixe.

Figura 24: Separação da mistura resultante da transesterificação do rejeito do óleo de fritura.

Figura 25: Separação da mistura resultante da transesterificação do rejeito do óleo de peixe.

8.3. Análise Térmica

Foi utilizado, para realização das análises de TG, DTG e DSC das amostras, um analisador NETZSCH Simultâneo modelo STA 409 PG Luxx. Os parâmetros de análise térmica utilizados foram: razão de aquecimento de 10 °C/min, faixa de temperatura de 25 a 800 °C, atmosfera de nitrogênio e cerca de 10 mg de cada amostra.

Figura 26: Equipamento da NETZSCH utilizado na análise térmica.

8.4. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Foi utilizado, para realização da espectroscopia, um espectrofotômetro da BRUKER Tensor 27 FTIR acoplado ao analisador térmico. Os parâmetros do FTIR utilizados foram: faixa de temperatura de 25 a 800 °C, razão de aquecimento de 10 °C/min, atmosfera de nitrogênio, resolução de 4 cm^{-1}, sample scan time de 5 min, backgrouns scan time de 1 min e varredura de 4000 a 520 cm^{-1}.

Figura 27: Equipamento acoplado da BRUKER utilizado no FTIR.

8.5. Reologia

Foi utilizado, para análise do comportamento reológico, um reômetro cone e placa, marca BROOKFIELD e modelo LV-DVIII, acoplado a um banho de água termostatizado, de mesma marca e modelo TC-501. Os parâmetros utilizados foram: temperaturas de 25 °C e 40 °C, *spindle* CP40, faixa da taxa de cisalhamento de 100 a 500 s^{-1} e 0,5 mL da amostra.

Figura 28: Equipamento da BROOKFIELD, acoplado ao banho de água, utilizado na reologia.

8.6. Densidade

Foi utilizado, para determinação da densidade, um viscosímetro modelo Stabinger SVM3000 e marca ANTON PAAR. Os parâmetros utilizados foram: temperaturas de 20 e 40 °C, faixa de densidade de 820 e 920 Kg/m^3 e cerca de 5 mL de amostra.

8.7. Viscosidade Cinemática

Foi utilizado, para determinação da viscosidade cinemática, um viscosímetro modelo Stabinger SVM3000 e marca Anton Paar. Os parâmetros utilizados foram: temperaturas de 20 e 40 °C, faixa de viscosidade de 2,05 a 456 mPa.s e cerca de 5 mL de amostra.

8.8. Calor Específico

Foi utilizado, para determinação do calor específico, um Calorímetro Exploratório Diferencial da *TA* Instruments modelo DSC 2010. Os parâmetros utilizados foram: razão de aquecimento de 10 °C/min, atmosfera de nitrogênio, faixa de temperatura de 30 a 200 °C e cerca de 5 mg amostra.

8.9. Ponto de Fulgor

Para a análise do parâmetro foi utilizado um aparelho modelo ISL-PM-FP93, marca Pensky-Martens, do tipo copo fechado e com sensor de temperatura Pt 100. Os parâmetros utilizados foram: faixa de temperatura de 40 a 360 °C e cerca de 100 mL de amostra.

8.10. Índice de Saponificação

Segundo a norma ABNT-MB-75/1951, o ensaio consiste na saponificação completa de 2 g de amostra com 25 mL de solução alcoólica de KOH 0,5 M, adaptado a um condensador de refluxo, em banho-maria (100 °C) durante 30 min; e posterior titulação, utilizando solução aquosa de HCl 0,5 M padronizada como titulante e fenolftaleína como indicador.

8.11. Índice de Acidez

Segundo a norma ABNT-MB-74/1951, o ensaio consiste na dissolução de cerca de 5 g de amostra em 50 mL de solução de éter etílico e etanol (1:1); e posterior titulação, utilizando solução aquosa de NaOH 0,1 M padronizada como titulante e fenolftaleína como indicador.

8.12. Planejamento Experimental Estatístico

Para uma avaliação mais precisa da influência de uma determinada variável sobre o rendimento da reação, foi realizado um planejamento experimental estatístico, do tipo fatorial completo de dois níveis com três parâmetros (2^3) e com três pontos centrais, no programa *Statistica versão 7.0*, no qual as variáveis independentes foram quantidade de catalisador, temperatura e tempo de reação e a variável dependente foi o rendimento mássico.

Foram utilizados dois níveis de variação para cada parâmetro: temperaturas de 25 e 50 °C, tempos de reação de 1 e 2 horas e quantidade de catalisador de 0,1 e 0,3 g. A combinação de todos esses fatores deu origem a oito experimentos com diferentes condições para cada tipo de matéria-prima (rejeitos de fritura e de peixe). Também foi realizada a triplicata de uma

reação com parâmetros cujos valores foram intermediários aos citados, ou seja, temperatura de 37,5°C, tempo de reação de 1,5 horas e quantidade de catalisador de 0,2 g. Com isso foram gerados vinte e dois valores de rendimento diferentes. As Tabelas 4 e 5 apresentam os experimentos realizados para cada matéria-prima, contendo a quantidade de catalisador, tempo e temperatura utilizados em cada reação. As amostras resultantes das reações indicadas nas tabelas abaixo são apresentadas nas Figuras 29 e 30.

Tabela 4: Experimentos realizados utilizando o rejeito do óleo de fritura como matéria-prima.

Experimento	Catalisador (g)	Tempo (h)	Temperatura (ºC)
1F	0,1	1	25
2F	0,1	1	50
3F	0,1	2	25
4F	0,1	2	50
5F	0,3	1	25
6F	0,3	1	50
7F	0,3	2	25
8F	0,3	2	50
9F	0,2	1,5	37,5
10F	0,2	1,5	37,5
11F	0,2	1,5	37,5

Tabela 5: Experimentos realizados utilizando o rejeito do óleo de peixe como matéria-prima

Experimento	Catalisador (g)	Tempo (h)	Temperatura (ºC)
1P	0,1	1	25
2P	0,1	1	50
3P	0,1	2	25
4P	0,1	2	50
5P	0,3	1	25
6P	0,3	1	50
7P	0,3	2	25
8P	0,3	2	50
9P	0,2	1,5	37,5
10P	0,2	1,5	37,5
11P	0,2	1,5	37,5

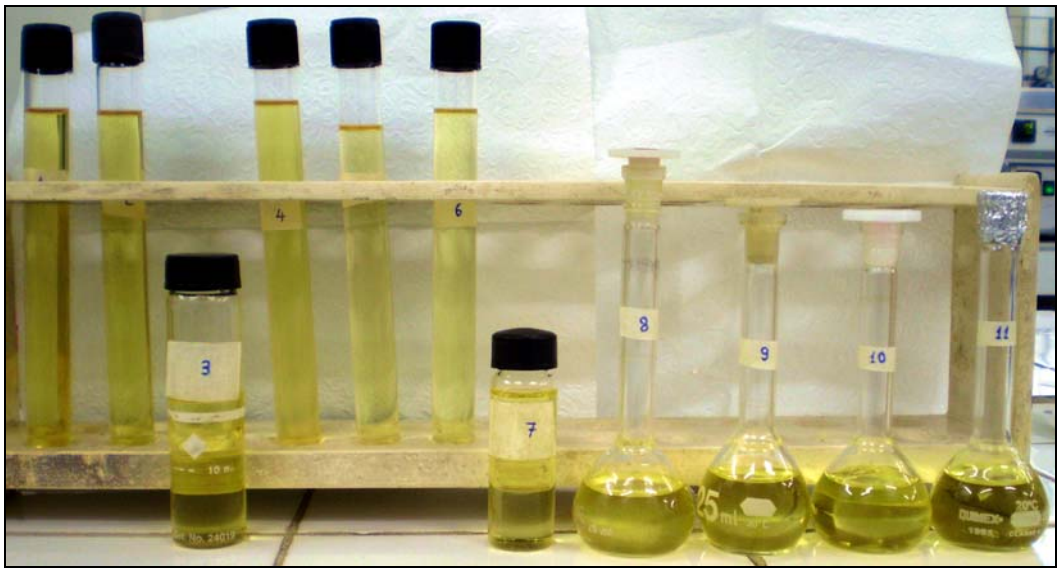

Figura 29: Amostras resultantes da transesterificação do rejeito do óleo de fritura.

Figura 30: Amostras resultantes da transesterificação do rejeito do óleo de peixe.

Capítulo 9: Resultados e Discussão

9.1. Análise Térmica

A termogravimetria (TG) foi realizada a fim de determinar o rendimento e o comportamento térmico do biodiesel em cada amostra. A termogravimetria derivada (DTG) foi utilizada para obter uma melhor visualização dos estágios de decomposição e a calorimetria exploratória diferencial (DSC) para avaliar as transições térmicas dos produtos obtidos.

A Figura 31 apresenta o comportamento térmico do rejeito do óleo de fritura. As Figuras de 32 a 42 demonstram a análise térmica das amostras resultantes da transesterificação do rejeito, conforme mostrou a Tabela 4 no capítulo 8.

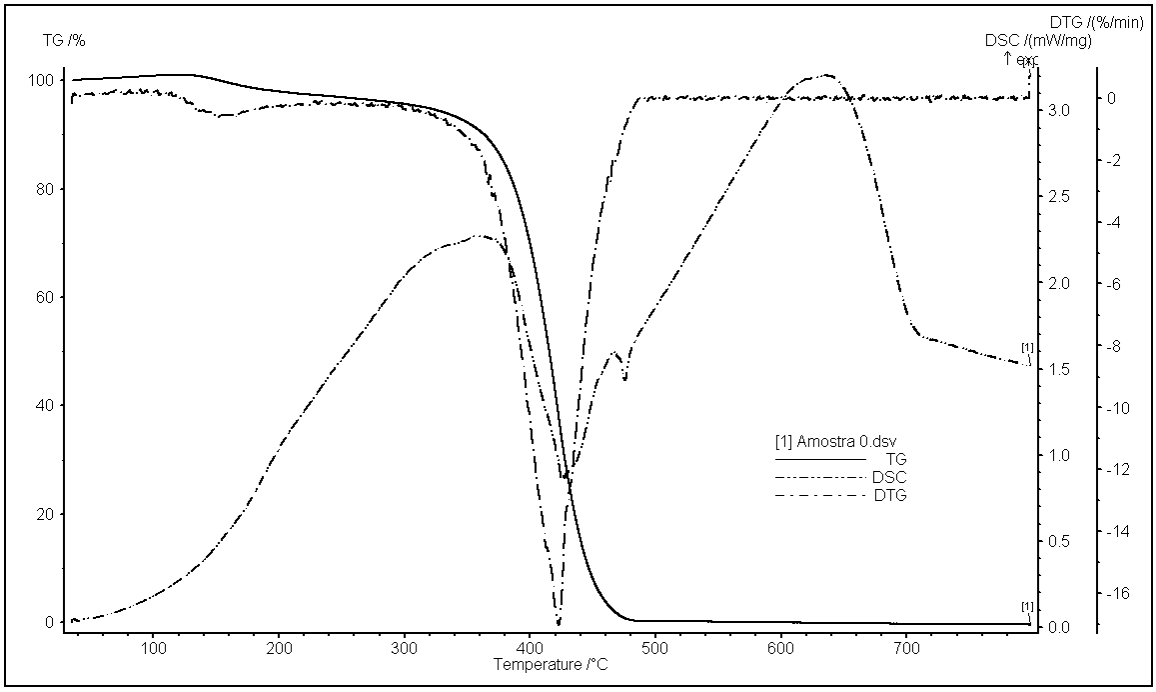

Figura 31: Curvas de TG, DTG e DSC do rejeito do óleo de fritura.

A Figura 31 apresenta a análise térmica do rejeito de óleo de fritura. A curva de TG apresenta dois estágios de decomposição, o primeiro na temperatura inicial de 140 °C, com perda de massa de 2%, sugerindo a decomposição de ácidos graxos livres; e o segundo estágio na temperatura inicial de 280 °C, com perda de massa de 98%, sugerindo a decomposição do óleo. A curva de DTG confirma dois estágios de decomposição, mostrando na temperatura de 420 °C, uma velocidade máxima de perda de massa. A análise de DSC apresenta três eventos

endotérmicos nas temperaturas de 430 °C, 480 °C e 700 °C, referentes aos processos de decomposição (MOTHÉ & AZEVEDO, 2002).

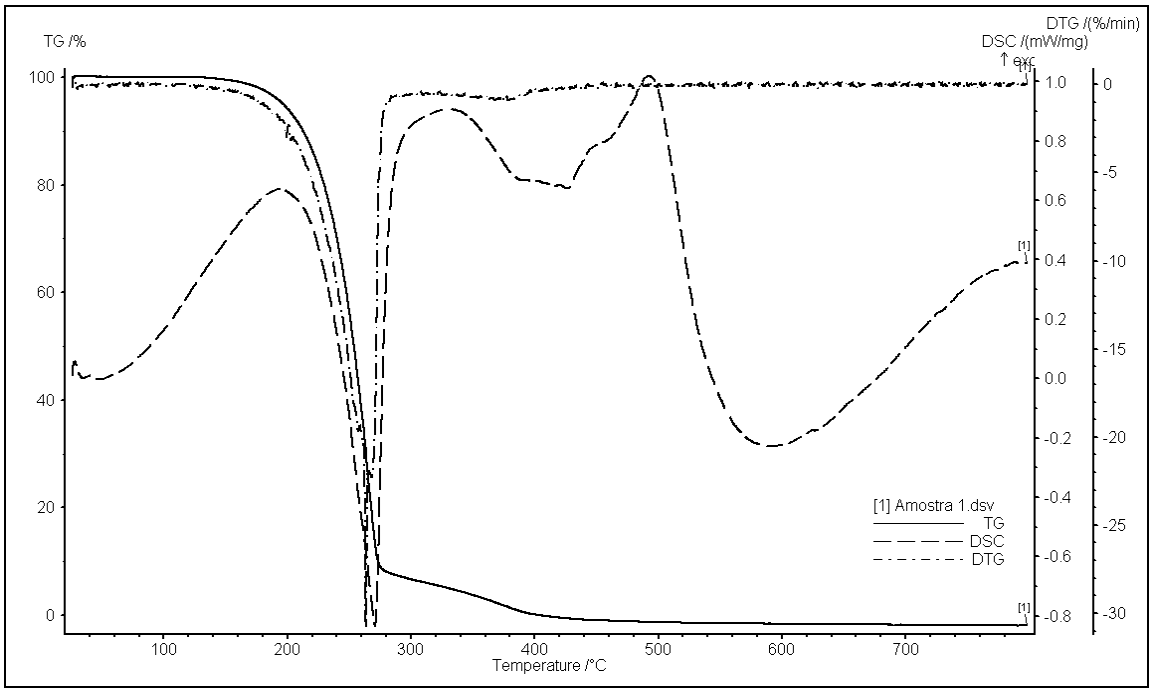

Figura 32: Curvas de TG, DTG e DSC da amostra 1F resultante da transesterificação do óleo de fritura.

A Figura 32 apresenta a análise térmica da amostra 1F resultante da transesterificação do rejeito de óleo de fritura. A curva de TG apresenta dois estágios de decomposição, o primeiro na temperatura inicial de 180 °C, com perda de massa de 92%, sugerindo a decomposição de biodiesel; e na faixa de temperatura de 280 °C a 400 °C, uma suave perda de massa de aproximadamente de 8%, sugerindo a decomposição do óleo que não reagiu. A curva de DTG confirma dois estágios de decomposição, mostrando na temperatura de 270 °C, uma velocidade máxima de perda de massa. A análise de DSC apresenta três eventos endotérmicos nas temperaturas de 260 °C, 380 °C e 550 °C, sugerindo a decomposição de biodiesel, óleo de fritura e compostos inorgânicos. Segundo os resultados obtidos por análise térmica, a amostra 1F possui 92% de biodiesel.

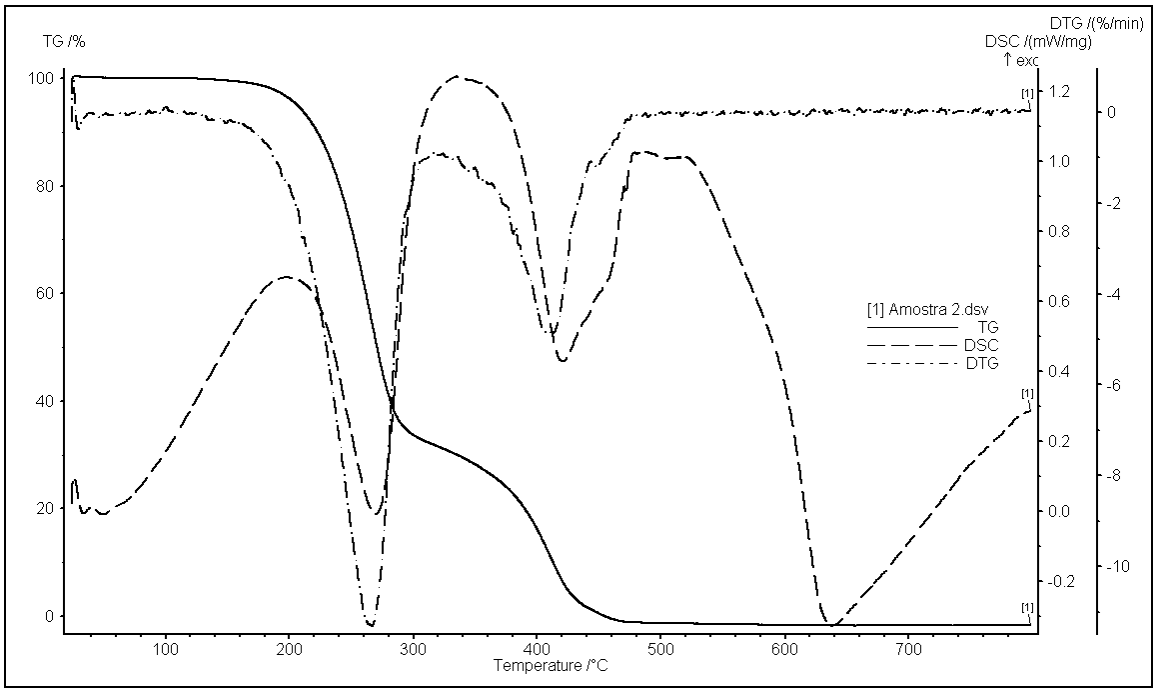

Figura 33: Curvas de TG, DTG e DSC da amostra 2F resultante da transesterificação do óleo de fritura.

A Figura 33 apresenta a análise térmica da amostra 2F resultante da transesterificação do rejeito de óleo de fritura. A curva de TG apresenta dois estágios de decomposição, o primeiro na temperatura em torno de 200 °C ($T_{onset} \approx 220$ °C), com perda de massa de 65%, sugerindo a decomposição de biodiesel; e o segundo estágio na temperatura inicial de 300 °C, com perda de massa de aproximadamente de 35%, referentes aos subprodutos da reação de transesterificação, ou seja, glicerol, óleo que não reagiu, sabões e outros. Na curva de DTG, podem ser confirmados principalmente dois estágios de decomposição, mostrando que a velocidade máxima de perda de massa foi na temperatura de 260 °C. Pela análise de DSC podem ser observados três eventos endotérmicos definidos com certa largura, talvez pela mistura de constituintes, nas temperaturas de 260 °C, 420 °C e 640 °C, referentes aos processos de decomposição. Segundo os resultados obtidos por análise térmica, a amostra 2F possui apenas 65% de biodiesel.

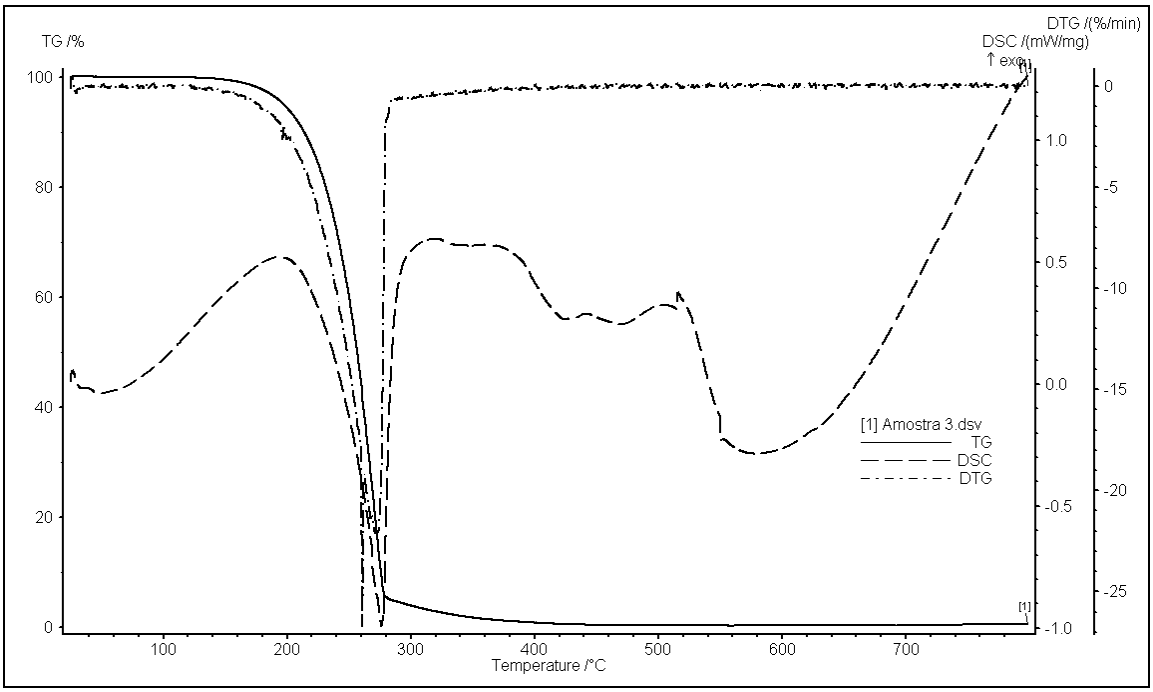

Figura 34: Curvas de TG, DTG e DSC da amostra 3F resultante da transesterificação do óleo de fritura.

A Figura 34 apresenta a análise térmica da amostra 3F resultante da transesterificação do rejeito de óleo de fritura. A curva de TG apresenta dois estágios de decomposição, o primeiro na temperatura inicial de 180 °C, com perda de massa de 95%, sugerindo a decomposição de biodiesel; e na faixa de temperatura de 280 °C a 440 °C, uma suave perda de massa de aproximadamente de 5%, sugerindo decomposição do óleo que não reagiu. A curva de DTG mostra um único estágio de decomposição, apresentando na temperatura de 280 °C, uma velocidade máxima de perda de massa. A análise de DSC apresenta três eventos largos endotérmicos nas temperaturas de 280 °C, 420 °C e 560 °C, sugerindo a decomposição de biodiesel, óleo de fritura e compostos inorgânicos. Segundo os resultados obtidos por análise térmica, a amostra 3F possui 95% de biodiesel.

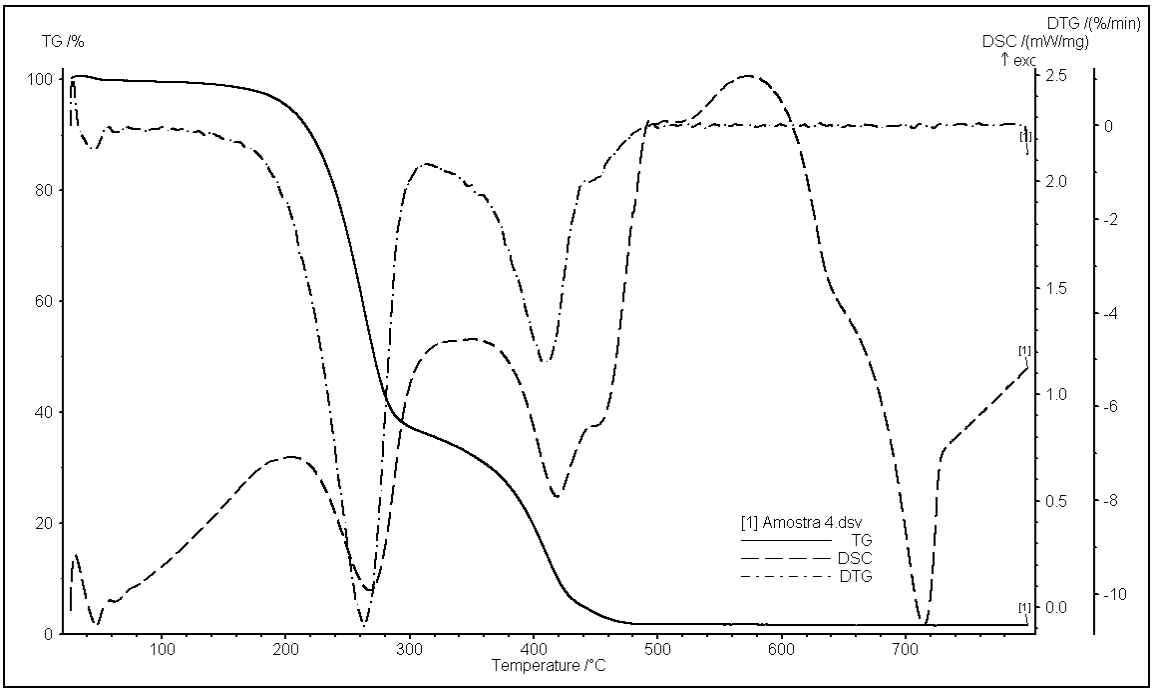

Figura 35: Curvas de TG, DTG e DSC da amostra 4F resultante da transesterificação do óleo de fritura.

A Figura 35 apresenta a análise térmica da amostra 4F resultante da transesterificação do rejeito de óleo de fritura. A curva de TG apresenta dois estágios de decomposição, o primeiro na temperatura em torno de 200 °C, com perda de massa de 60%, sugerindo a decomposição de biodiesel; e o segundo estágio na temperatura de 380 °C, com perda de massa de aproximadamente de 40%, referentes aos subprodutos da reação de transesterificação, ou seja, glicerol, óleo que não reagiu, sabões e outros. Na curva de DTG, podem ser confirmados principalmente dois estágios de decomposição, mostrando que a velocidade máxima de perda de massa foi na temperatura de 260 °C. Pela análise de DSC podem ser observados principalmente três eventos endotérmicos bem definidos, talvez pela mistura de constituintes, nas temperaturas de 260 °C, 420 °C e 710 °C, referentes aos processos de decomposição. Segundo os resultados obtidos por análise térmica, a amostra 4F possui apenas 60% de biodiesel.

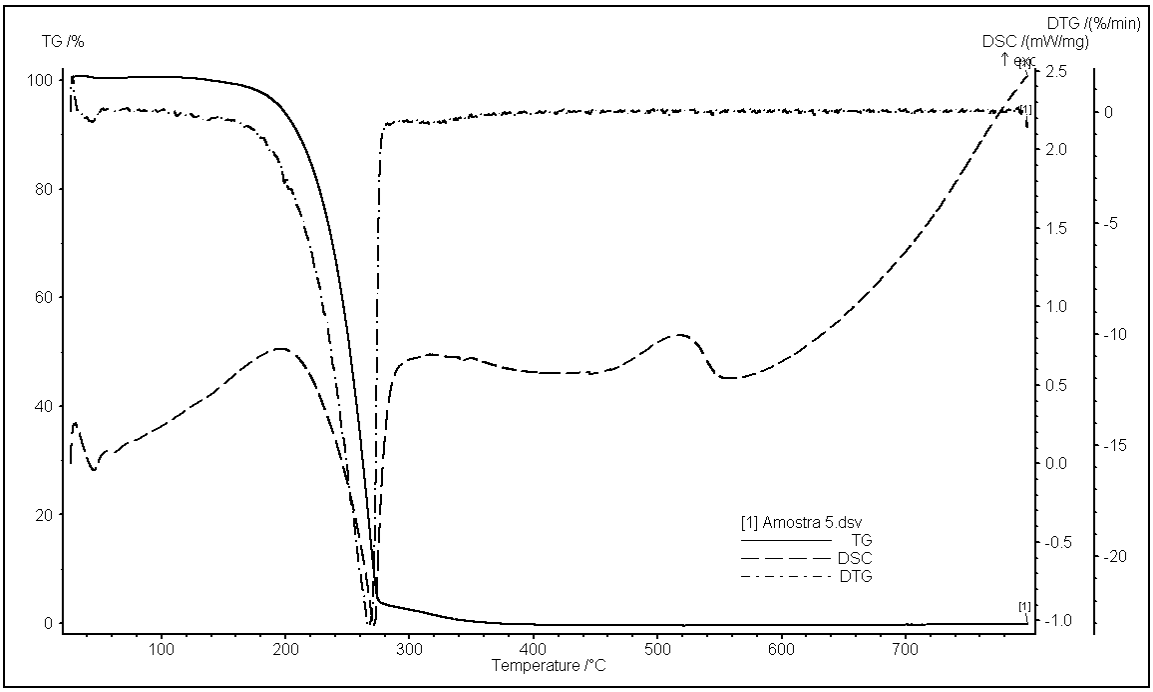

Figura 36: Curvas de TG, DTG e DSC da amostra 5F resultante da transesterificação do óleo de fritura.

A Figura 36 apresenta a análise térmica da amostra 5F resultante da transesterificação do rejeito de óleo de fritura. A curva de TG apresenta dois estágios de decomposição, o primeiro na temperatura inicial de 180 °C, com perda de massa de 96%, sugerindo a decomposição de biodiesel; e na faixa de temperatura de 270 °C a 400 °C, uma suave perda de massa de aproximadamente de 4%, sugerindo decomposição do óleo que não reagiu. A curva de DTG mostra um único estágio de decomposição, apresentando na temperatura de 270 °C, uma velocidade máxima de perda de massa. A análise de DSC apresenta dois eventos endotérmicos nas temperaturas de 270 °C e 540 °C, sugerindo a decomposição de biodiesel, óleo de fritura e compostos inorgânicos. Segundo os resultados obtidos por análise térmica, a amostra 5F possui 96% de biodiesel.

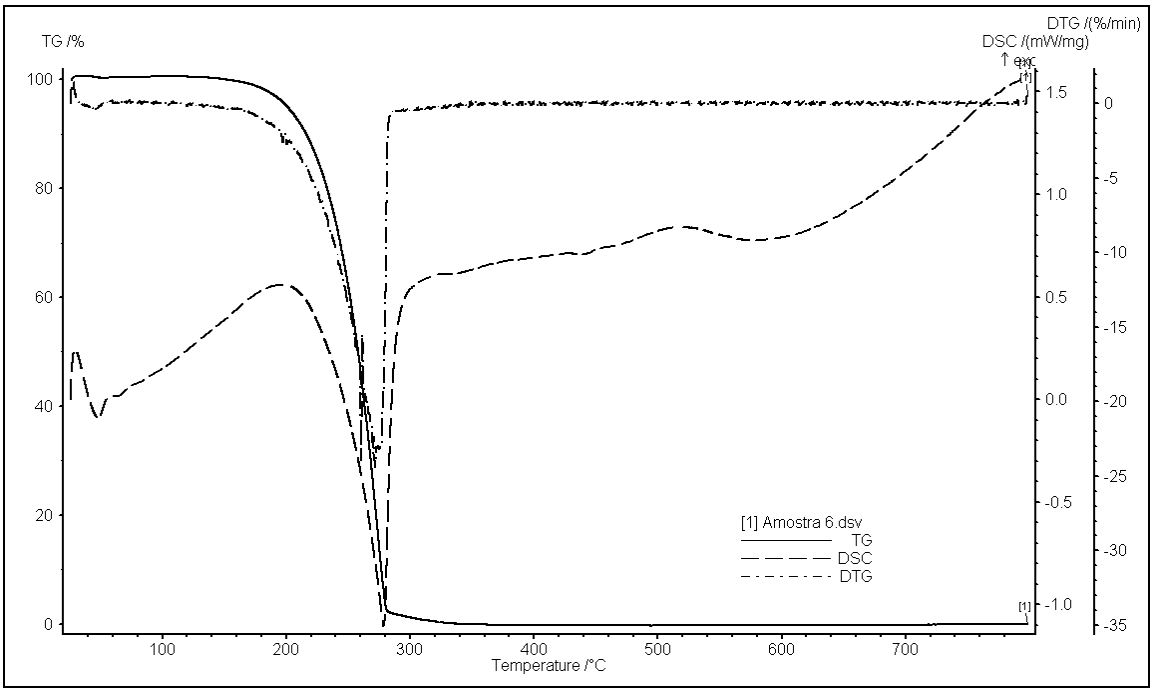

Figura 37: Curvas de TG, DTG e DSC da amostra 6F resultante da transesterificação do óleo de fritura.

A Figura 37 apresenta a análise térmica da amostra 6F resultante da transesterificação do rejeito de óleo de fritura. A curva de TG apresenta dois estágios de decomposição, o primeiro na temperatura inicial de 180 °C, com perda de massa de 98%, sugerindo a decomposição de biodiesel; e na faixa de temperatura de 280 °C a 360 °C, uma suave perda de massa de aproximadamente de 2%, sugerindo decomposição do óleo que não reagiu. A curva de DTG mostra um único estágio de decomposição, apresentando na temperatura de 280 °C, uma velocidade máxima de perda de massa. A análise de DSC apresenta três eventos endotérmicos nas temperaturas de 280 °C, 420 °C (muito suave) e 580 °C, sugerindo a decomposição de biodiesel, óleo de fritura e compostos inorgânicos. Segundo os resultados obtidos por análise térmica, a amostra 6F possui 98% de biodiesel.

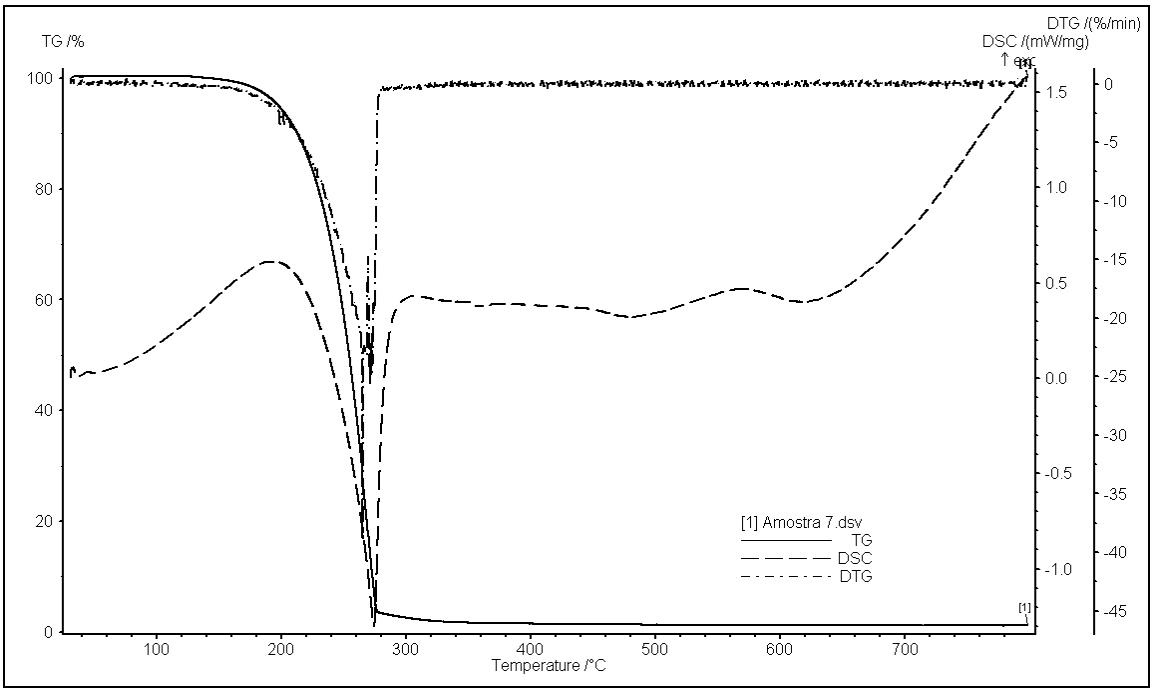

Figura 38: Curvas de TG, DTG e DSC da amostra 7F resultante da transesterificação do óleo de fritura.

A Figura 38 apresenta a análise térmica da amostra 7F resultante da transesterificação do rejeito de óleo de fritura. A curva de TG apresenta dois estágios de decomposição, o primeiro na temperatura inicial de 180 °C, com perda de massa de 98%, sugerindo a decomposição de biodiesel; e na faixa de temperatura de 280 °C a 400 °C, uma suave perda de massa de aproximadamente de 2%, sugerindo decomposição do óleo que não reagiu. A curva de DTG confirma um único estágio de decomposição, mostrando na temperatura de 280 °C, uma velocidade máxima de perda de massa. A análise de DSC apresenta três eventos endotérmicos nas temperaturas de 280 °C, 480 °C (muito suave) e 620 °C, sugerindo a decomposição de biodiesel, óleo de fritura e compostos inorgânicos. Segundo os resultados obtidos por análise térmica, a amostra 7F possui 98% de biodiesel.

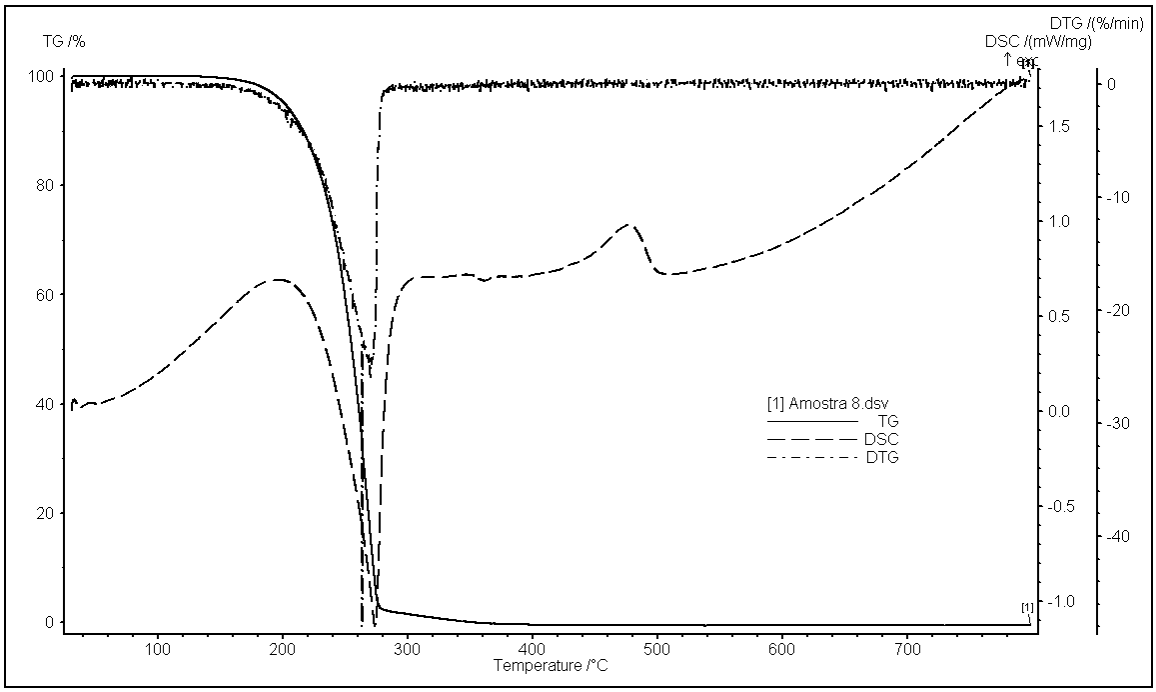

Figura 39: Curvas de TG, DTG e DSC da amostra 8F resultante da transesterificação do óleo de fritura.

A Figura 39 apresenta a análise térmica da amostra 8F resultante da transesterificação do rejeito de óleo de fritura. A curva de TG apresenta dois estágios de decomposição, o primeiro na temperatura inicial de 180 °C, com perda de massa de 98%, sugerindo a decomposição de biodiesel; e na faixa de temperatura de 280 °C a 400 °C, uma suave perda de massa de aproximadamente de 2%, sugerindo decomposição do óleo que não reagiu. A curva de DTG mostra um único estágio de decomposição, apresentando na temperatura de 280 °C, uma velocidade máxima de perda de massa. A análise de DSC apresenta dois eventos endotérmicos nas temperaturas de 280 °C e 360 °C (muito suave), sugerindo a decomposição de biodiesel e óleo de fritura e um evento exotérmico em 480 °C, sugerindo oxidação. Segundo os resultados obtidos por análise térmica, a amostra 8F possui 98% de biodiesel.

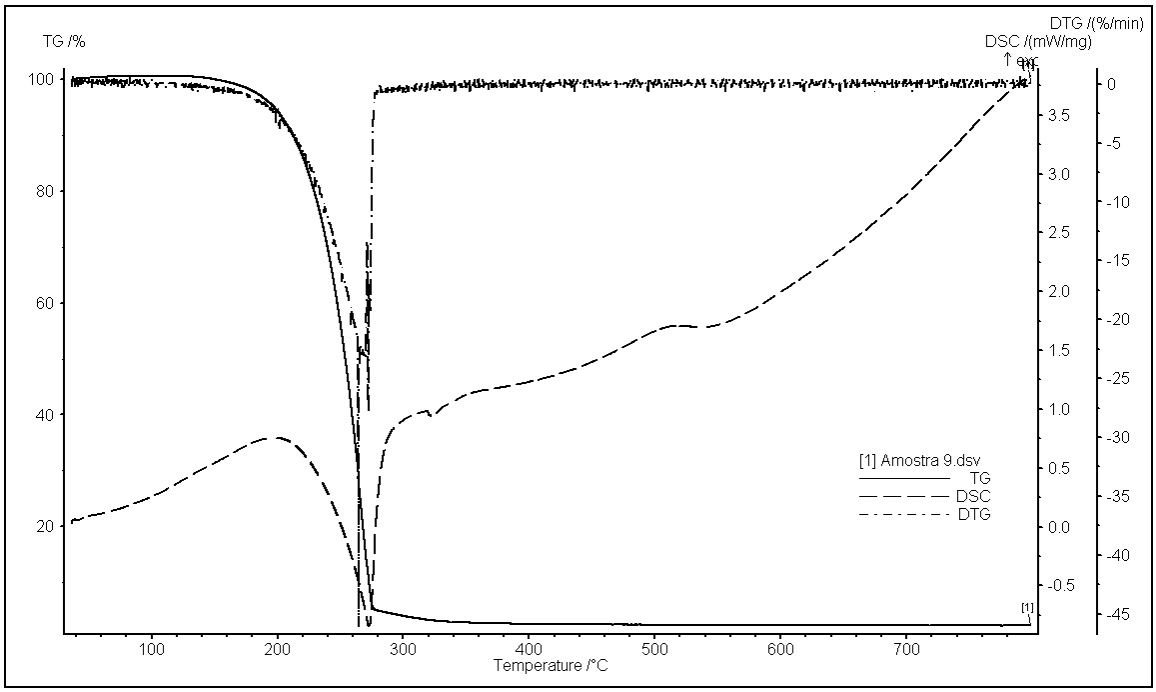

Figura 40: Curvas de TG, DTG e DSC da amostra 9F resultante da transesterificação do óleo de fritura.

A Figura 40 apresenta a análise térmica da amostra 9F resultante da transesterificação do rejeito de óleo de fritura. A curva de TG apresenta dois estágios de decomposição, o primeiro na temperatura inicial de 180 °C, com perda de massa de 97%, sugerindo a decomposição de biodiesel; e na faixa de temperatura de 280 °C a 360 °C, uma suave perda de massa de aproximadamente de 3%, sugerindo decomposição do óleo que não reagiu. A curva de DTG mostra um único estágio de decomposição, apresentando na temperatura de 280 °C, uma velocidade máxima de perda de massa. A análise de DSC apresenta dois eventos endotérmicos nas temperaturas de 280 °C e 320 °C (muito suave), sugerindo a decomposição de biodiesel e óleo de fritura e um suave efeito exotérmico na temperatura de 520 °C, sugerindo oxidação. Segundo os resultados obtidos por análise térmica, a amostra 9F possui 97% de biodiesel.

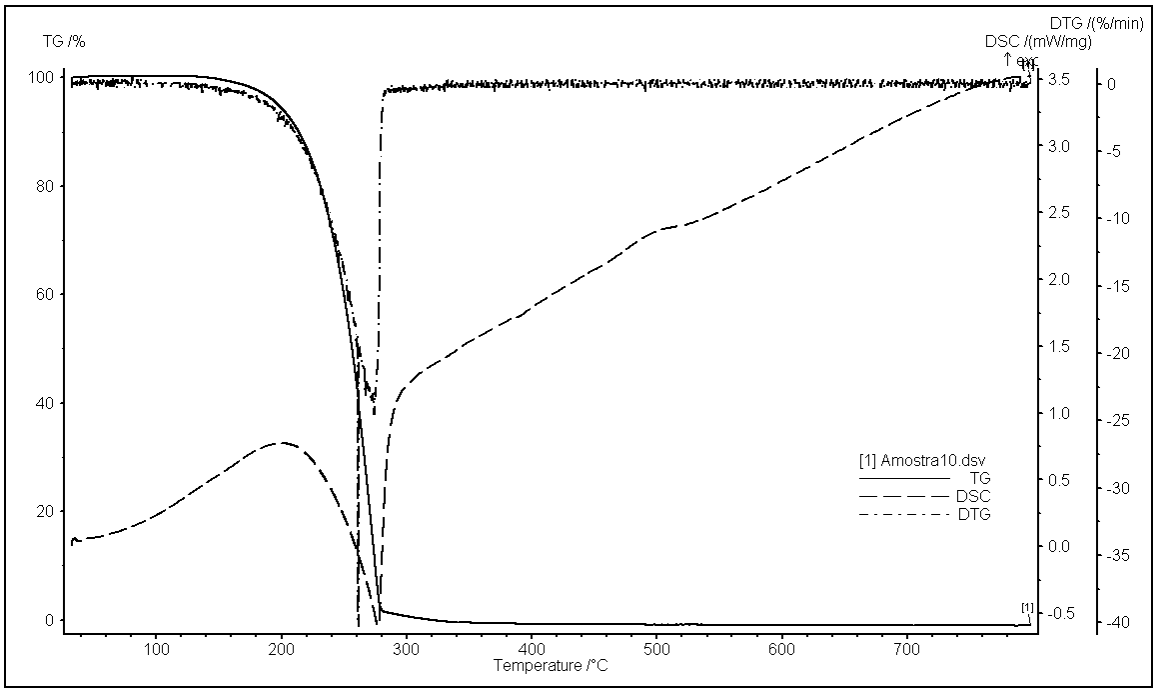

Figura 41: Curvas de TG, DTG e DSC da amostra 10F resultante da transesterificação do óleo de fritura.

A Figura 41 apresenta a análise térmica da amostra 10F resultante da transesterificação do rejeito de óleo de fritura. A curva de TG apresenta dois estágios de decomposição, o primeiro na temperatura inicial de 180 °C, com perda de massa de 98%, sugerindo a decomposição de biodiesel; e na faixa de temperatura de 280 °C a 380 °C, uma suave perda de massa de aproximadamente de 2%, sugerindo decomposição do óleo que não reagiu. A curva de DTG mostra um único estágio de decomposição, apresentando na temperatura de 280 °C, uma velocidade máxima de perda de massa. A análise de DSC apresenta um evento endotérmico na temperatura de 280 °C, sugerindo a decomposição de biodiesel e um suave evento exotérmico em 500 °C, sugerindo oxidação. Segundo os resultados obtidos por análise térmica, a amostra 10F possui 98% de biodiesel.

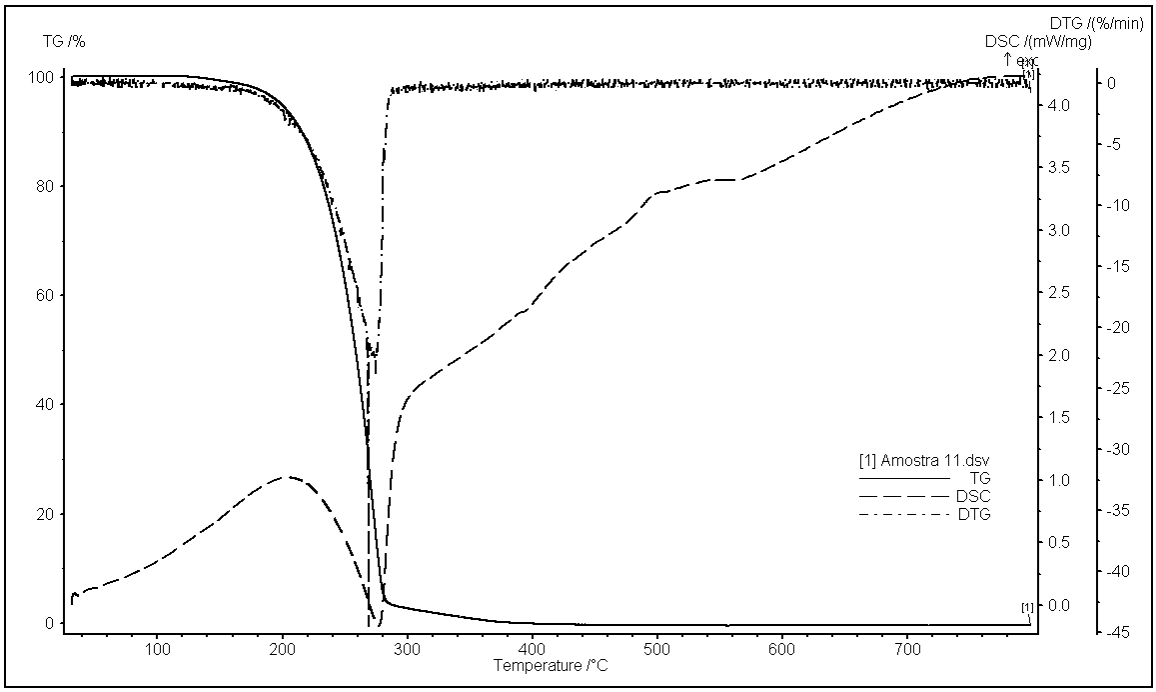

Figura 42: Curvas de TG, DTG e DSC da amostra 11F resultante da transesterificação do óleo de fritura.

A Figura 42 apresenta a análise térmica da amostra 11F resultante da transesterificação do rejeito de óleo de fritura. A curva de TG apresenta dois estágios de decomposição, o primeiro na temperatura inicial de 180 °C, com perda de massa de 96%, sugerindo a decomposição de biodiesel; e na faixa de temperatura de 280 °C a 400 °C, uma suave perda de massa de aproximadamente de 4%, sugerindo decomposição do óleo que não reagiu. A curva de DTG mostra um único estágio de decomposição, apresentando na temperatura de 240 °C, uma velocidade máxima de perda de massa. A análise de DSC apresenta três eventos endotérmicos nas temperaturas de 280 °C, 380 °C e 560 °C, sugerindo a decomposição de biodiesel, óleo de fritura e compostos inorgânicos e um suave efeito exotérmico em 500 °C, sugerindo oxidação. Segundo os resultados obtidos por análise térmica, a amostra 11F possui 96% de biodiesel.

O comportamento térmico das amostras resultantes da transesterificação do rejeito do óleo de fritura, pela técnica de termogravimetria (TG), apresentou dois estágios de decomposição com temperaturas iniciais em torno de 180 e 280 ºC, sugerindo a decomposição do biodiesel e do óleo, respectivamente. Estes mesmos estágios foram confirmados pela termogravimetria derivada (DTG). As curvas de calorimetria exploratória diferencial (DSC) apresentaram, em sua maioria, três eventos endotérmicos a diferentes temperaturas, sugerindo a decomposição de biodiesel, rejeito oleoso e compostos inorgânicos; em alguns casos, houve o aparecimento de eventos exotérmicos, sugerindo oxidação.

A Figura 43 apresenta a sobreposição das curvas de TG de todas as amostras resultantes da transesterificação do rejeito do óleo de fritura. A maioria das reações apresentou rendimentos termogravimétricos elevados, maiores que 90%, com exceção dos experimentos 2F e 4F. Tal resultado será explicado através do planejamento experimental estatístico no final deste capítulo. A Tabela 6 apresenta a massa de cada amostra, resultante da transesterificação do rejeito do óleo de fritura, com sua respectiva quantidade de biodiesel presente, obtida por termogravimetria, e compara os rendimentos termogravimétricos e mássicos de cada reação.

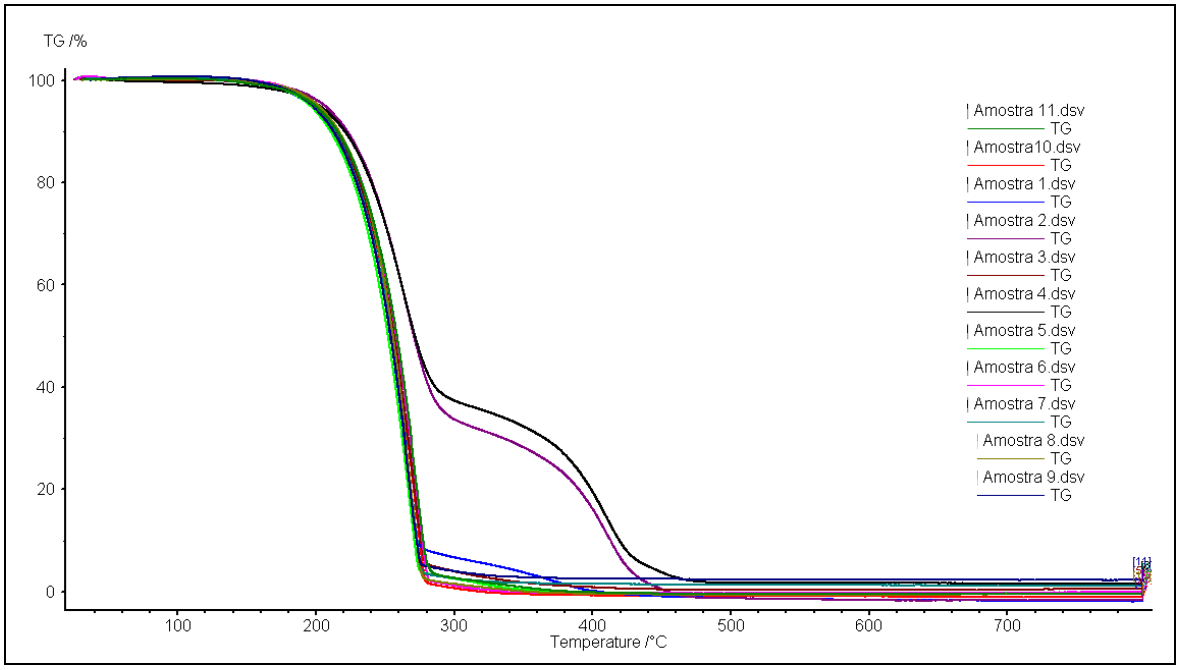

Figura 43: Sobreposição das curvas de TG das amostras resultantes da transesterificação do óleo de fritura.

Tabela 6: Comparação dos rendimentos obtidos por Termogravimetria (TG) e Balanço de Massa em cada reação utilizando o rejeito do óleo de fritura.

Reação	Amostra (g)	Biodiesel (g)	Rendimento TG (%)	Rendimento (%)
1F	19,6	18,0	92	85,7
2F	19,7	12,8	65	60,9
3F	19,7	18,7	95	89,0
4F	20,3	12,2	60	58,1
5F	16,8	16,1	96	76,7
6F	17,7	17,3	98	82,4
7F	17,9	17,5	98	83,3
8F	17,8	17,4	98	82,9
9F	18,7	18,1	97	86,2
10F	18,3	17,9	98	85,2
11F	18,5	17,8	96	84,8

A Figura 44 apresenta o comportamento térmico do rejeito do óleo de peixe. As Figuras de 45 a 55 demonstram a análise térmica das amostras resultantes da transesterificação do rejeito, conforme mostrou a Tabela 5 no capítulo 8.

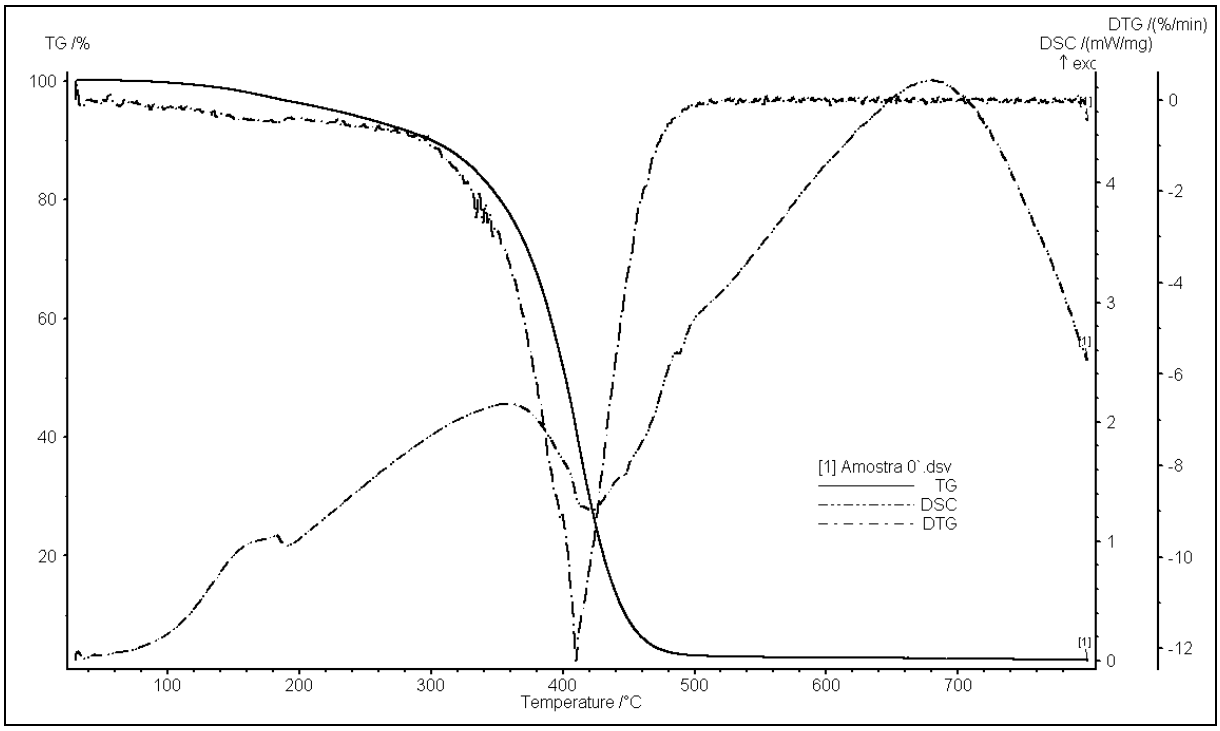

Figura 44: Curvas de TG, DTG e DSC do rejeito do óleo de peixe.

A Figura 44 apresenta a análise térmica do rejeito de óleo de peixe. A curva de TG apresenta dois estágios de decomposição, o primeiro (muito suave) na temperatura inicial de 140 °C, com perda de massa de 2%, sugerindo a decomposição de ácidos graxos livres; e o segundo estágio na temperatura inicial de 280 °C, com perda de massa de 98%, sugerindo a decomposição do óleo. A curva de DTG confirma dois estágios de decomposição, mostrando na temperatura de 410 °C, uma velocidade máxima de perda de massa. A análise de DSC apresenta três eventos endotérmicos nas temperaturas de 190 °C, 420 °C e 500 °C, referentes aos processos de decomposição.

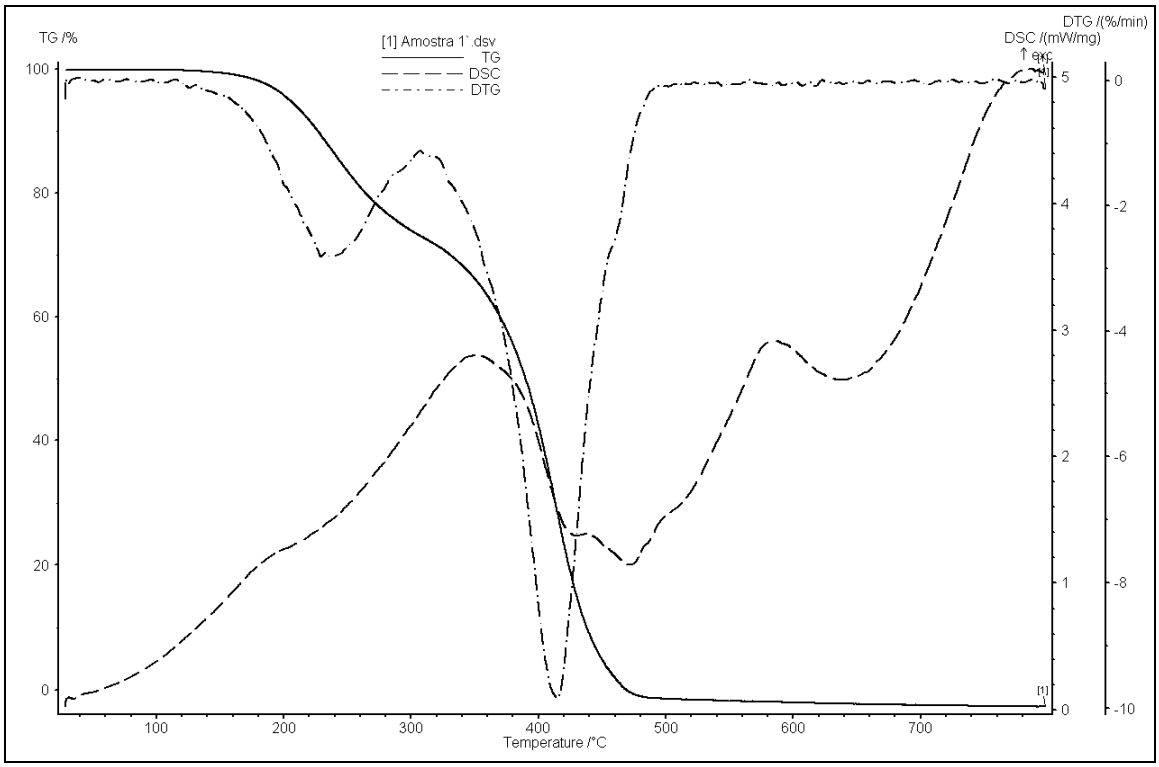

Figura 45: Curvas de TG, DTG e DSC da amostra 1P resultante da transesterificação do óleo de peixe.

A Figura 45 apresenta a análise térmica da amostra 1P resultante da transesterificação do rejeito de óleo de peixe. A curva de TG apresenta dois estágios de decomposição, o primeiro na temperatura em torno de 200 °C ($T_{onset} \approx 220$ °C), com perda de massa de 25%, sugerindo a decomposição de biodiesel; e o segundo estágio na temperatura de 350 °C, com perda de massa de aproximadamente de 75%, referentes aos subprodutos da reação de transesterificação, ou seja, glicerol, óleo que não reagiu, sabões e outros. Na curva de DTG, podem ser confirmados principalmente dois estágios de decomposição, mostrando que a velocidade máxima de perda de massa foi na temperatura de 410 °C. Pela análise de DSC podem ser observados três eventos endotérmicos pouco definidos, talvez pela mistura de constituintes, nas temperaturas de 220 °C, 420 °C e 460 °C, referentes aos processos de decomposição, e um evento exotérmico em 580 °C, sugerindo oxidação. Segundo os resultados obtidos por análise térmica, a amostra 1P possui apenas 25% de biodiesel.

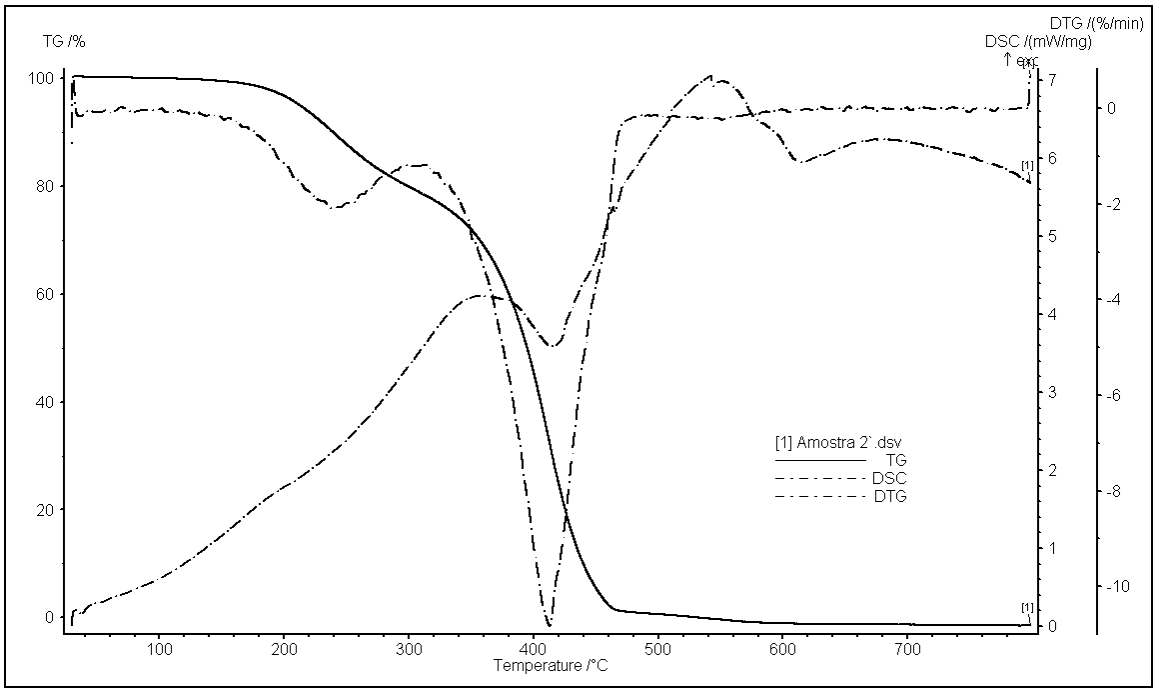

Figura 46: Curvas de TG, DTG e DSC da amostra 2P resultante da transesterificação do óleo de peixe.

A Figura 46 apresenta a análise térmica da amostra 2P resultante da transesterificação do rejeito de óleo de peixe. A curva de TG apresenta dois estágios de decomposição, o primeiro na temperatura em torno de 200 °C ($T_{onset} \approx 210$ °C), com perda de massa de 20%, sugerindo a decomposição de biodiesel; e o segundo estágio na temperatura inicial de 350 °C, com perda de massa de aproximadamente de 80%, referentes aos subprodutos da reação de transesterificação, ou seja, glicerol, óleo que não reagiu, sabões e outros. Na curva de DTG, podem ser confirmados principalmente dois estágios de decomposição, mostrando que a velocidade máxima de perda de massa foi na temperatura de 410 °C. Pela análise de DSC podem ser observados três eventos endotérmicos pouco definidos, talvez pela mistura de constituintes, nas temperaturas de 400 °C, 560 °C e 600 °C, referentes aos processos de decomposição. Segundo os resultados obtidos por análise térmica, a amostra 2P possui apenas 20% de biodiesel.

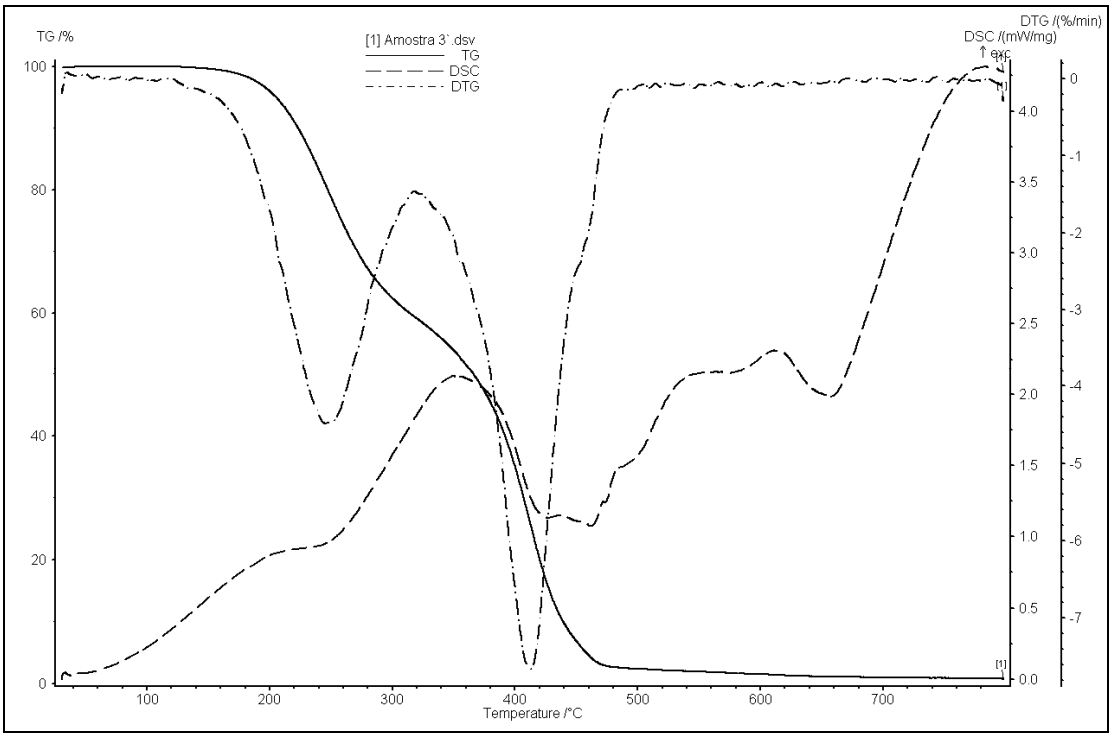

Figura 47: Curvas de TG, DTG e DSC da amostra 3P resultante da transesterificação do óleo de peixe.

A Figura 47 apresenta a análise térmica da amostra 3P resultante da transesterificação do rejeito de óleo de peixe. A curva de TG apresenta dois estágios de decomposição, o primeiro na temperatura em torno de 200 °C ($T_{onset} \approx 220$ °C), com perda de massa de 40%, sugerindo a decomposição de biodiesel; e o segundo estágio na temperatura inicial de 350 °C, com perda de massa de aproximadamente de 60%, referentes aos subprodutos da reação de transesterificação, ou seja, glicerol, óleo que não reagiu, sabões e outros. Na curva de DTG, podem ser confirmados principalmente dois estágios de decomposição, mostrando que a velocidade máxima de perda de massa foi na temperatura de 410 °C. Pela análise de DSC podem ser observados três eventos endotérmicos pouco definidos, talvez pela mistura de constituintes, nas temperaturas de 420 °C, 460 °C e 640 °C, referentes aos processos de decomposição. Segundo os resultados obtidos por análise térmica, a amostra 3P possui apenas 40% de biodiesel.

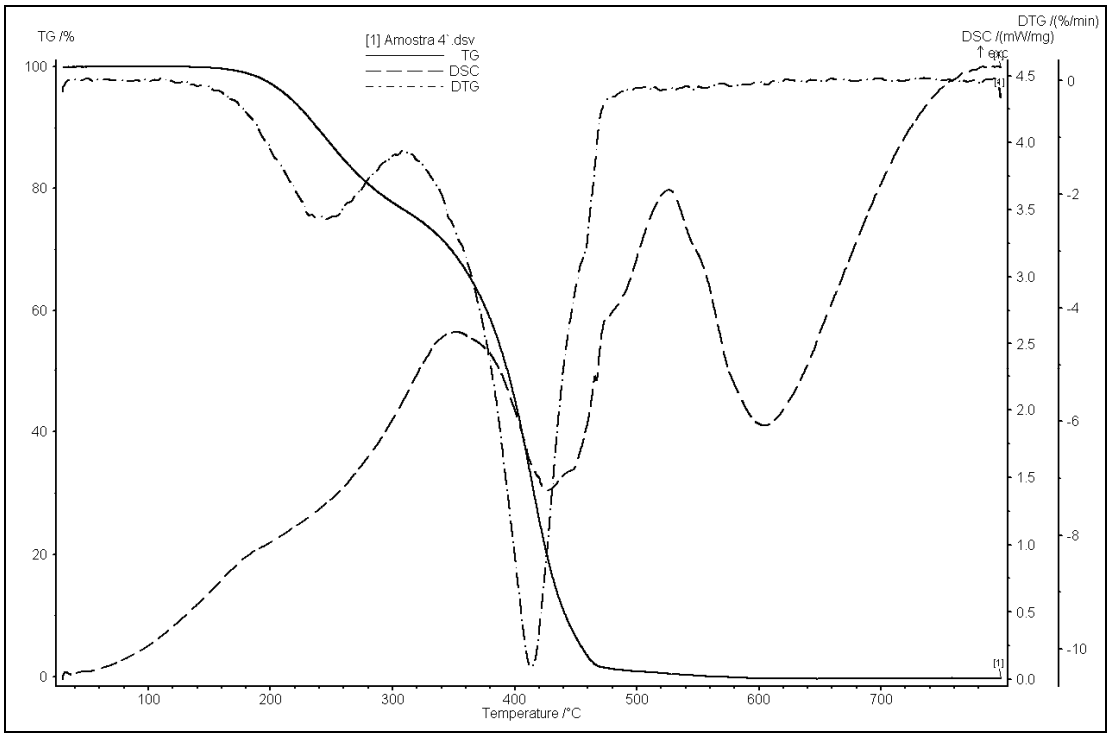

Figura 48: Curvas de TG, DTG e DSC da amostra 4P resultante da transesterificação do óleo de peixe.

A Figura 48 apresenta a análise térmica da amostra 4P resultante da transesterificação do rejeito de óleo de peixe. A curva de TG apresenta dois estágios de decomposição, o primeiro na temperatura em torno de 200 °C ($T_{onset} \approx 220$ °C), com perda de massa de 20%, sugerindo a decomposição de biodiesel; e o segundo estágio na temperatura inicial de 350 °C, com perda de massa de aproximadamente de 80%, referentes aos subprodutos da reação de transesterificação, ou seja, glicerol, óleo que não reagiu, sabões e outros. Na curva de DTG, podem ser confirmados principalmente dois estágios de decomposição, mostrando que a velocidade máxima de perda de massa foi na temperatura de 410 °C. Pela análise de DSC podem ser observados três eventos endotérmicos largos, talvez pela mistura de constituintes, nas temperaturas de 420 °C, 440 °C e 600 °C, referentes aos processos de decomposição. Segundo os resultados obtidos por análise térmica, a amostra 4P possui apenas 20% de biodiesel.

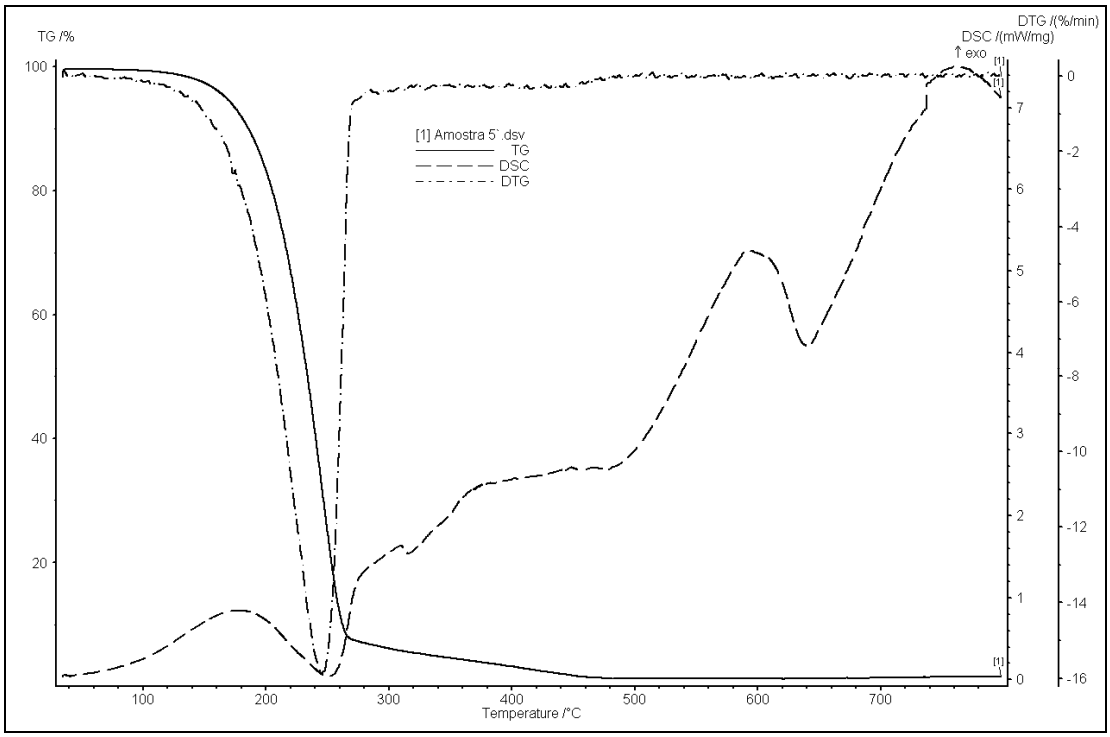

Figura 49: Curvas de TG, DTG e DSC da amostra 5P resultante da transesterificação do óleo de peixe.

A Figura 49 apresenta a análise térmica da amostra 5P resultante da transesterificação do rejeito de óleo de peixe. A curva de TG apresenta dois estágios de decomposição, o primeiro na temperatura inicial de 180 °C, com perda de massa de 92%, sugerindo a decomposição de biodiesel; e na faixa de temperatura de 260 °C a 460 °C, uma suave perda de massa de aproximadamente de 8%, sugerindo decomposição do óleo que não reagiu. A curva de DTG mostra um único estágio de decomposição, apresentando na temperatura de 240 °C, uma velocidade máxima de perda de massa. A análise de DSC apresenta três eventos endotérmicos nas temperaturas de 250 °C, 320 °C e 640 °C, sugerindo a decomposição de biodiesel, óleo de peixe e compostos inorgânicos. Segundo os resultados obtidos por análise térmica, a amostra 5P possui 92% de biodiesel.

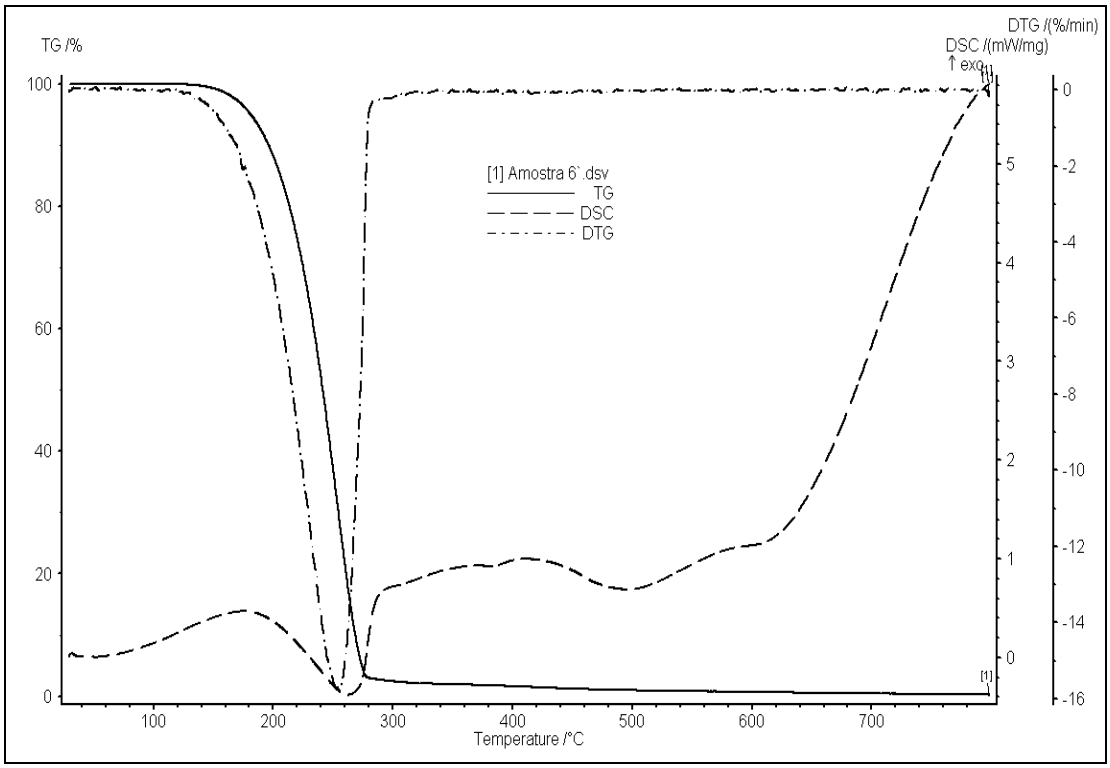

Figura 50: Curvas de TG, DTG e DSC da amostra 6P resultante da transesterificação do óleo de peixe.

A Figura 50 apresenta a análise térmica da amostra 6P resultante da transesterificação do rejeito de óleo de peixe. A curva de TG apresenta dois estágios de decomposição, o primeiro na temperatura inicial de 180 °C, com perda de massa de 97%, sugerindo a decomposição de biodiesel; e na faixa de temperatura de 280 °C a 720 °C, uma suave perda de massa de aproximadamente de 3%, sugerindo decomposição do óleo que não reagiu. A curva de DTG amostra um único estágio de decomposição, apresentando na temperatura de 260 °C, uma velocidade máxima de perda de massa. A análise de DSC apresenta três eventos endotérmicos nas temperaturas de 260 °C, 480 °C e 620 °C, sugerindo a decomposição de biodiesel, óleo de peixe e compostos inorgânicos. Segundo os resultados obtidos por análise térmica, a amostra 6P possui 97% de biodiesel.

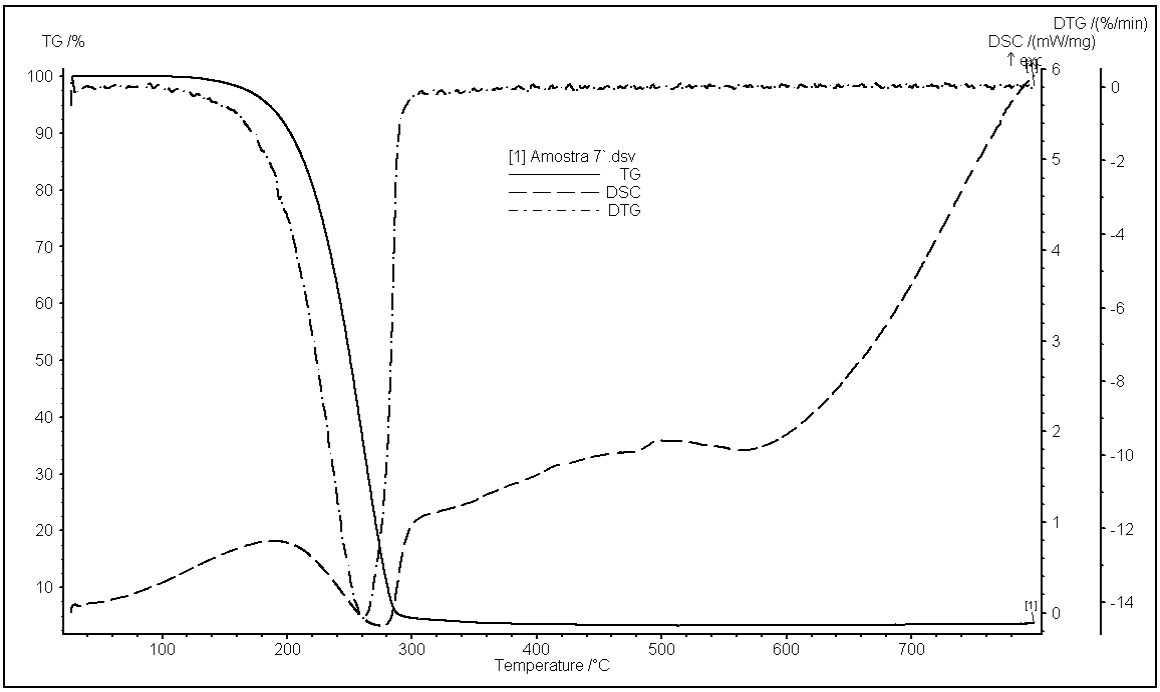

Figura 51: Curvas de TG, DTG e DSC da amostra 7P resultante da transesterificação do óleo de peixe.

A Figura 51 apresenta a análise térmica da amostra 7P resultante da transesterificação do rejeito de óleo de peixe. A curva de TG apresenta dois estágios de decomposição, o primeiro na temperatura inicial de 180 °C, com perda de massa de 95%, sugerindo a decomposição de biodiesel; e na faixa de temperatura de 280 °C a 430 °C, uma suave perda de massa de aproximadamente de 5%, sugerindo decomposição do óleo que não reagiu. A curva de DTG mostra um único estágio de decomposição, apresentando na temperatura de 260 °C, uma velocidade máxima de perda de massa. A análise de DSC apresenta três eventos endotérmicos nas temperaturas de 280 °C, 480 °C e 580 °C, sugerindo a decomposição de biodiesel, óleo de peixe e compostos inorgânicos. Segundo os resultados obtidos por análise térmica, a amostra 7P possui 95% de biodiesel.

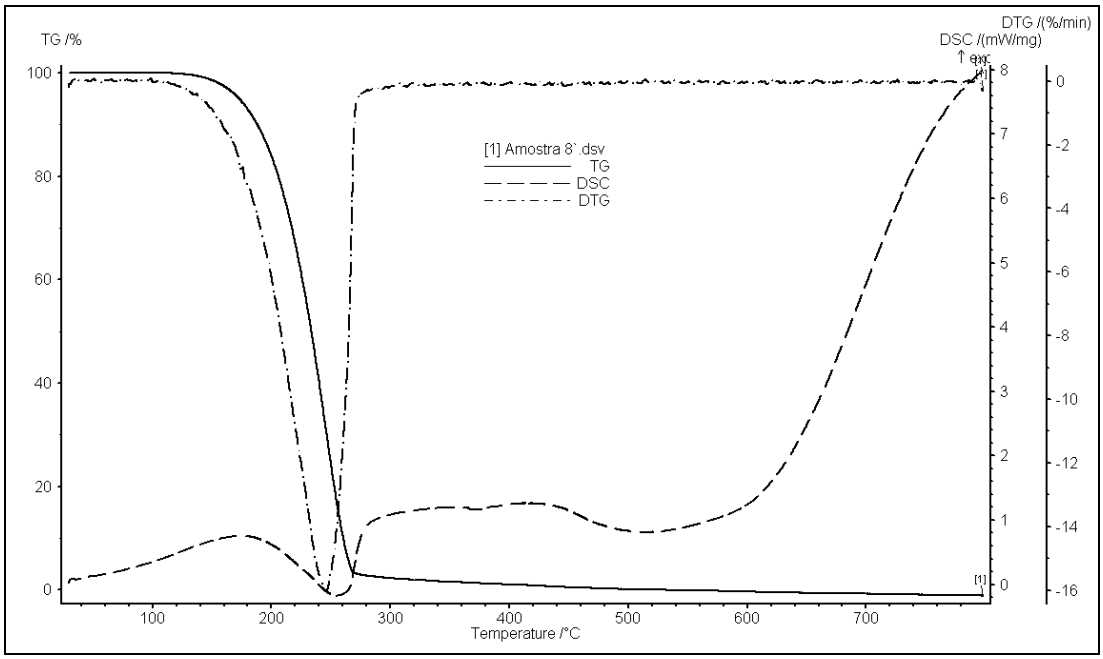

Figura 52: Curvas de TG, DTG e DSC da amostra 8P resultante da transesterificação do óleo de peixe.

A Figura 52 apresenta a análise térmica da amostra 8P resultante da transesterificação do rejeito de óleo de peixe. A curva de TG apresenta dois estágios de decomposição, o primeiro na temperatura inicial de 180 °C, com perda de massa de 96%, sugerindo a decomposição de biodiesel; e na faixa de temperatura de 260 °C a 600 °C, uma suave perda de massa de aproximadamente de 4%, sugerindo decomposição do óleo que não reagiu. A curva de DTG mostra um único estágio de decomposição, apresentando na temperatura de 240 °C, uma velocidade máxima de perda de massa. A análise de DSC apresenta três eventos endotérmicos largos nas temperaturas de 250 °C, 380 °C e 520 °C, sugerindo a decomposição de biodiesel, óleo de peixe e compostos inorgânicos. Segundo os resultados obtidos por análise térmica, a amostra 8P possui 96% de biodiesel.

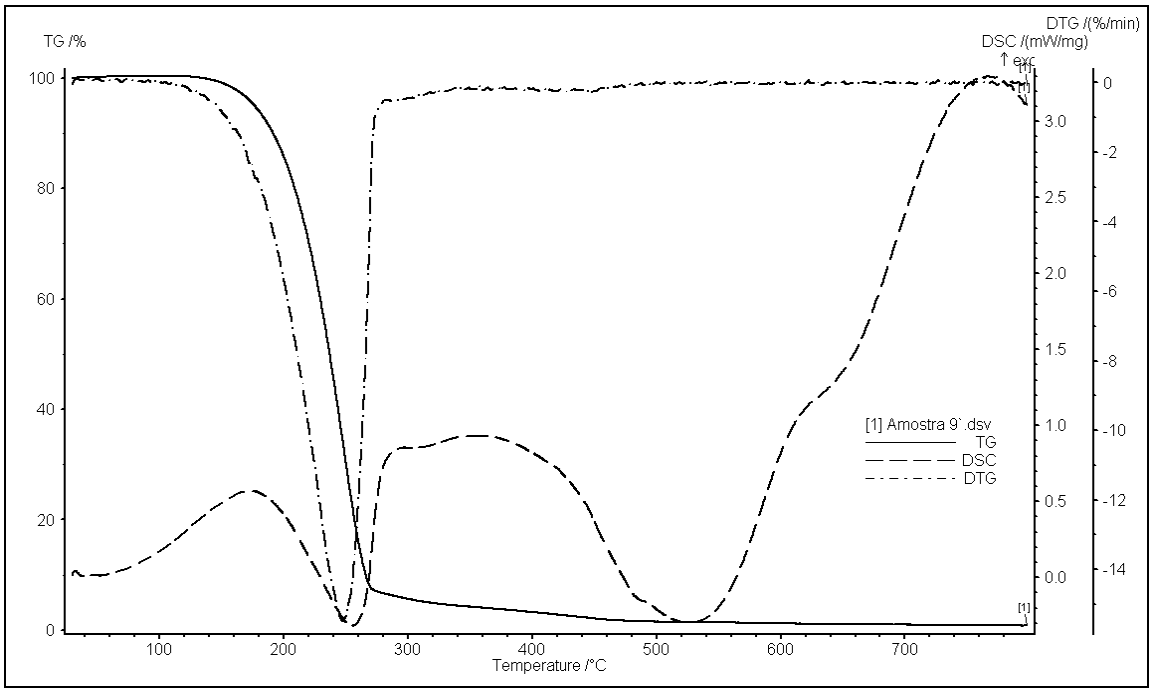

Figura 53: Curvas de TG, DTG e DSC da amostra 9P resultante da transesterificação do óleo de peixe.

A Figura 53 apresenta a análise térmica da amostra 9P resultante da transesterificação do rejeito de óleo de peixe. A curva de TG apresenta dois estágios de decomposição, o primeiro na temperatura inicial de 180 °C, com perda de massa de 92%, sugerindo a decomposição de biodiesel; e na faixa de temperatura de 260 °C a 600 °C, uma suave perda de massa de aproximadamente de 8%, sugerindo decomposição do óleo que não reagiu. A curva de DTG mostra um único estágio de decomposição, apresentando na temperatura de 240 °C, uma velocidade máxima de perda de massa. A análise de DSC apresenta três eventos endotérmicos largos nas temperaturas de 250 °C, 320 °C e 520 °C, sugerindo a decomposição de biodiesel, óleo de peixe e compostos inorgânicos. Segundo os resultados obtidos por análise térmica, a amostra 9P possui 92% de biodiesel.

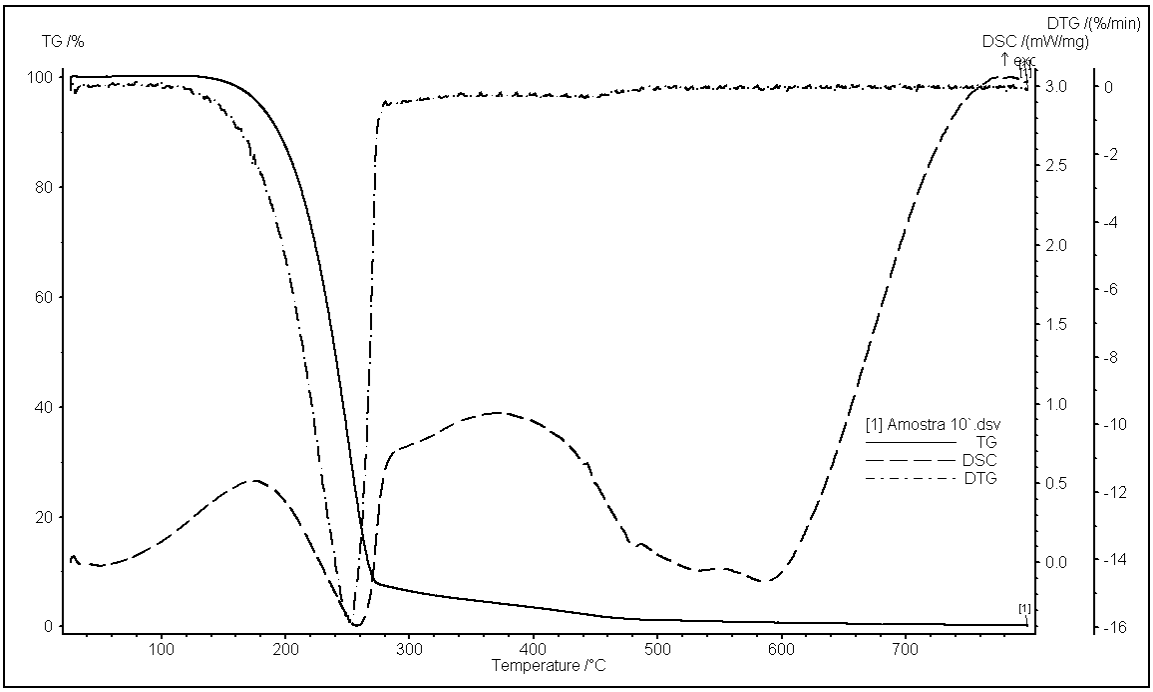

Figura 54: Curvas de TG, DTG e DSC da amostra 10P resultante da transesterificação do óleo de peixe.

A Figura 54 apresenta a análise térmica da amostra 10P resultante da transesterificação do rejeito de óleo de peixe. A curva de TG apresenta dois estágios de decomposição, o primeiro na temperatura inicial de 180 °C, com perda de massa de 92%, sugerindo a decomposição de biodiesel; e na faixa de temperatura de 260 °C a 600 °C, uma suave perda de massa de aproximadamente de 8%, sugerindo decomposição do óleo que não reagiu. A curva de DTG mostra um único estágio de decomposição, mostrando na temperatura de 240 °C, uma velocidade máxima de perda de massa. A análise de DSC apresenta três eventos endotérmicos pouco definidos nas temperaturas de 250 °C, 500 °C e 580 °C, sugerindo a decomposição de biodiesel, óleo de peixe e compostos inorgânicos. Segundo os resultados obtidos por análise térmica, a amostra 10P possui 92% de biodiesel.

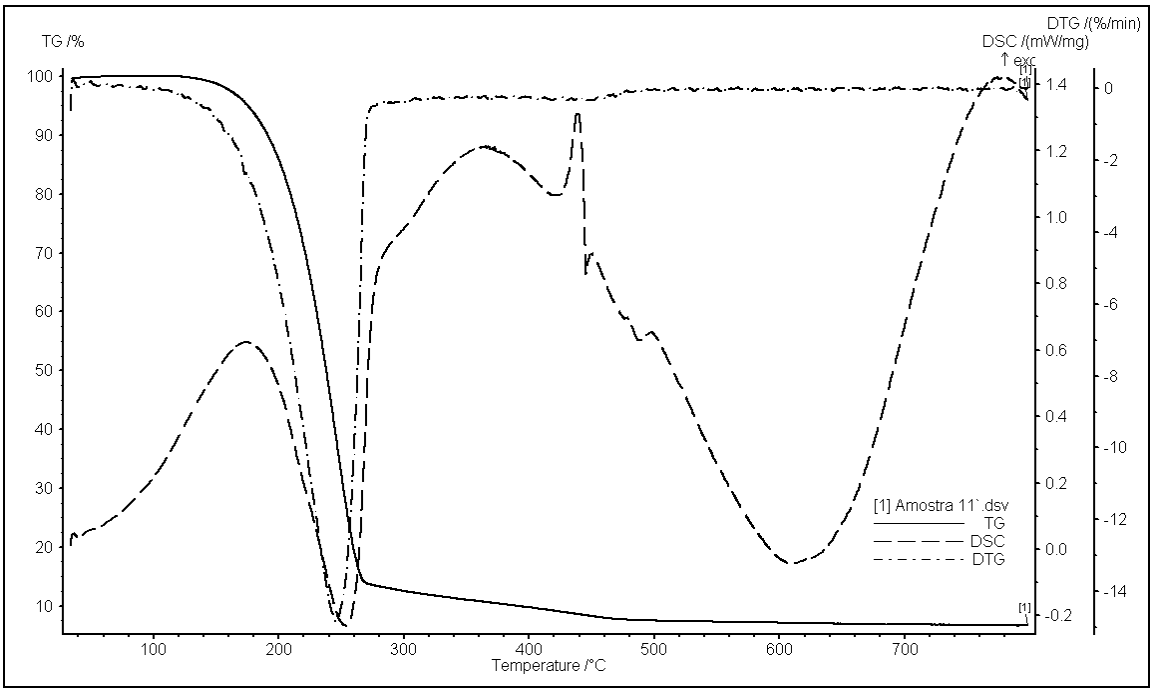

Figura 55: Curvas de TG, DTG e DSC da amostra 11P resultante da transesterificação do óleo de peixe.

A Figura 55 apresenta a análise térmica da amostra 11P resultante da transesterificação do rejeito de óleo de peixe. A curva de TG apresenta dois estágios de decomposição, o primeiro na temperatura inicial de 180 °C, com perda de massa de 87%, sugerindo a decomposição de biodiesel; e na faixa de temperatura de 260 °C a 480 °C, uma suave perda de massa de aproximadamente de 13%, sugerindo decomposição do óleo que não reagiu. A curva de DTG mostra um único estágio de decomposição, apresentando na temperatura de 240 °C, uma velocidade máxima de perda de massa. A análise de DSC apresenta três eventos endotérmicos nas temperaturas de 260 °C, 480 °C e 610 °C, sugerindo a decomposição de biodiesel, óleo de peixe e compostos inorgânicos, e um evento exotérmico na temperatura de 420 °C, sugerindo oxidação. Segundo os resultados obtidos por análise térmica, a amostra 11P possui 87% de biodiesel.

O comportamento térmico das amostras resultantes da transesterificação do rejeito de óleo de peixe, pela técnica de termogravimetria (TG), apresentou dois estágios de decomposição com temperaturas iniciais em torno de 180 e 260 ºC, sugerindo a decomposição do biodiesel e do óleo, respectivamente. Estes mesmos estágios foram confirmados pela termogravimetria derivada (DTG). As curvas de calorimetria exploratória diferencial (DSC) apresentaram, em sua maioria, três eventos endotérmicos a diferentes temperaturas, sugerindo a decomposição de biodiesel, rejeito oleoso e compostos inorgânicos; em alguns casos, houve o aparecimento de eventos exotérmicos, sugerindo oxidação.

A Figura 56 apresenta a sobreposição das curvas de TG de todas as amostras resultantes da transesterificação do rejeito do óleo de peixe. A maioria das amostras apresentou rendimentos termogravimétricos elevados, em torno de 90%, com exceção dos experimentos 1P, 2P, 3P e 4P. Tal resultado será explicado através do planejamento experimental estatístico no final deste capítulo. A Tabela 7 apresenta a massa de cada amostra, resultante da transesterificação do rejeito do óleo de peixe, com sua respectiva quantidade de biodiesel presente, obtida por termogravimetria, e compara os rendimentos termogravimétricos e mássicos de cada reação.

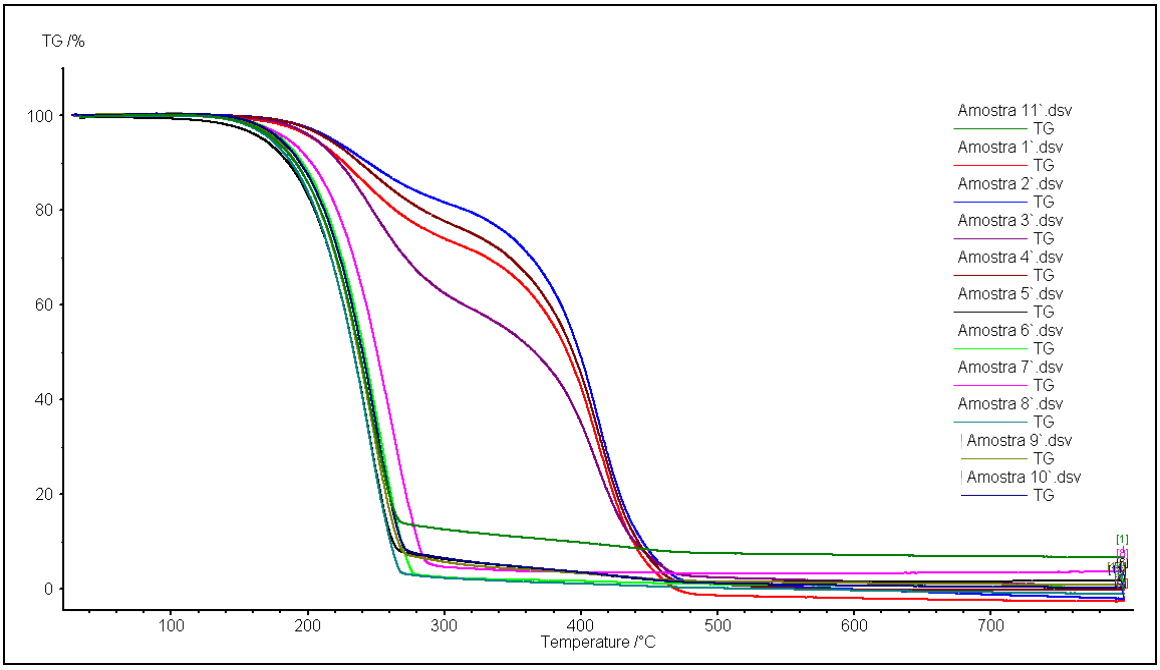

Figura 56: Sobreposição das curvas de TG das amostras resultantes da transesterificação do óleo de peixe.

Tabela 7: Comparação dos rendimentos obtidos por Termogravimetria (TG) e Balanço de Massa em cada reação utilizando o rejeito do óleo de peixe.

Reação	Amostra (g)	Biodiesel (g)	Rendimento TG (%)	Rendimento (%)
1P	12,3	3,1	25	14,8
2P	12,5	2,5	20	11,9
3P	18,0	7,2	40	34,3
4P	18,5	3,7	20	17,6
5P	19,3	17,7	92	84,3
6P	18,2	17,7	97	84,3
7P	18,9	17,9	95	85,2
8P	17,9	17,2	96	81,9
9P	18,3	16,8	92	80,0
10P	18,1	16,7	92	79,5
11P	18,9	16,4	87	78,1

9.3. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia na região de absorção do infravermelho acoplado a análise térmica foi utilizada para identificar a natureza química dos constituintes do biodiesel. As figuras a seguir apresentam os espectros bidimensionais, a 340 ºC, e tridimensionais, na faixa de 200 a 800 ºC, das amostras 7F e 8P resultantes da transesterificação dos rejeitos dos óleos de fritura e de peixe, respectivamente. As Tabelas 8 e 9 mostram as freqüências das bandas e os grupamentos funcionais característicos dos biocombustíveis obtidos.

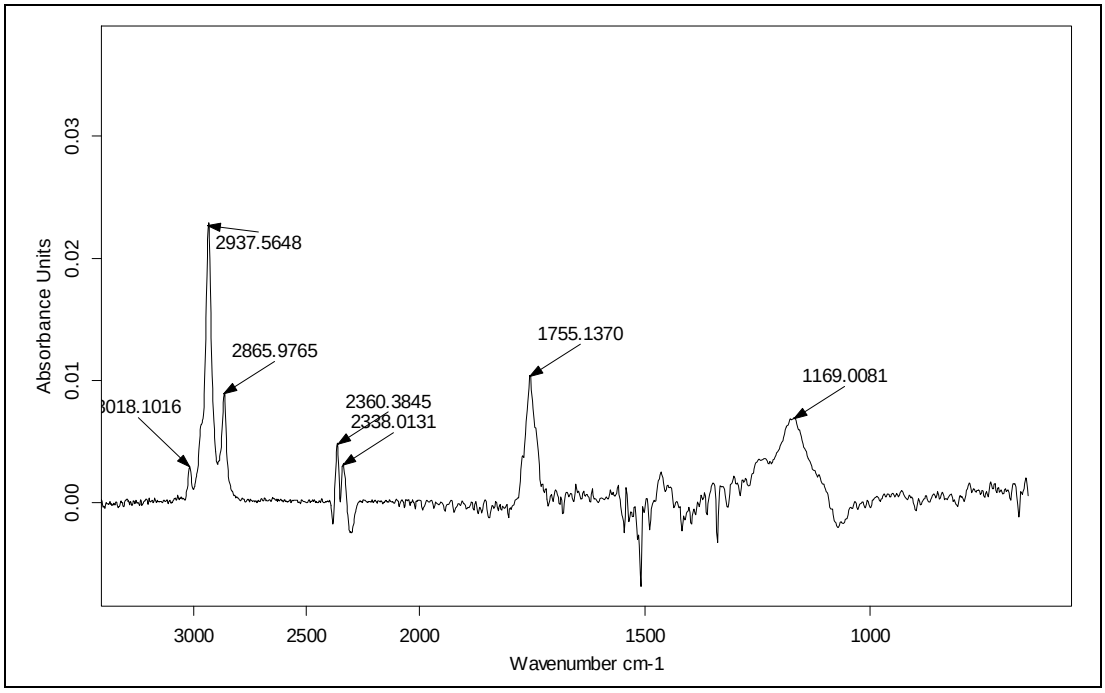

Figura 57: Espectro bidimensional da amostra 7F resultante da transesterificação do rejeito do óleo de fritura.

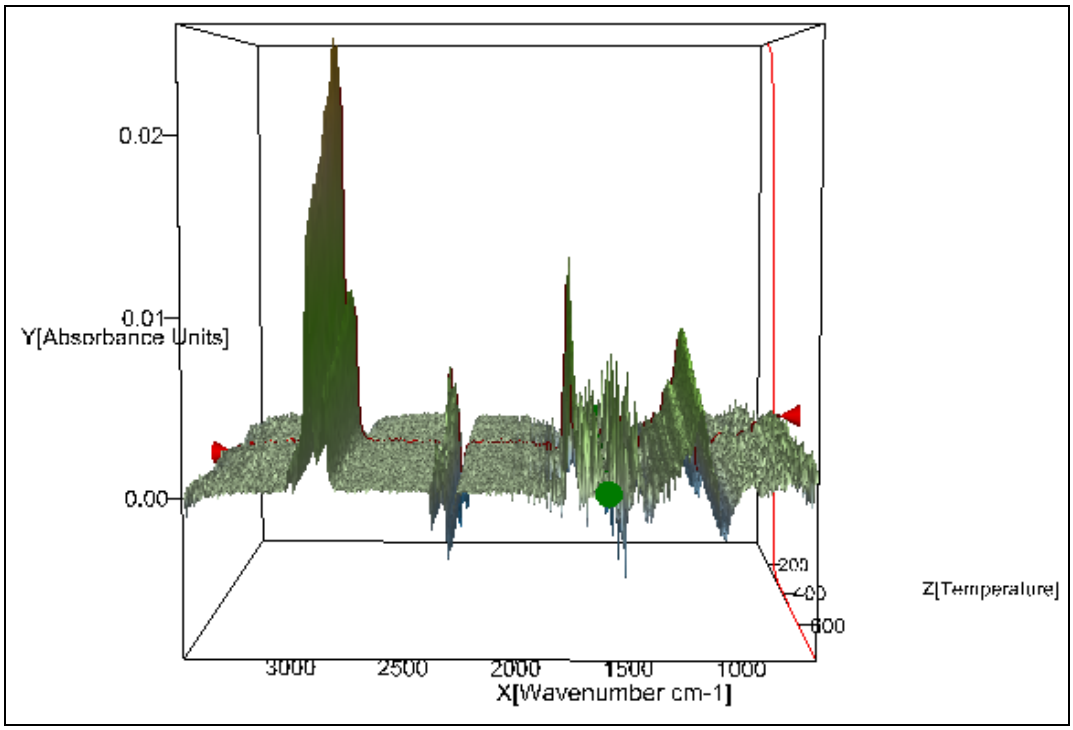

Figura 58: Espectro tridimensional da amostra 7F resultante da transesterificação do rejeito do óleo de fritura.

Tabela 8: Caracterização por FTIR da amostra 7F resultante da transesterificação do rejeito do óleo de fritura.

Frequências (cm^{-1})	**Grupo**	**Classe de Compostos**	**Intensidade**
3018	C-H	Alceno	Fraca
2937, 2866	C-H	Alcano	Forte
1755	C=O	Éster	Forte
1450	$-CH_2$	Alcano	Moderada
1350	$-CH_3$	Alcano	Fraca
1169	C-O	Éster	Forte
700	C-C	Alcano	Fraca

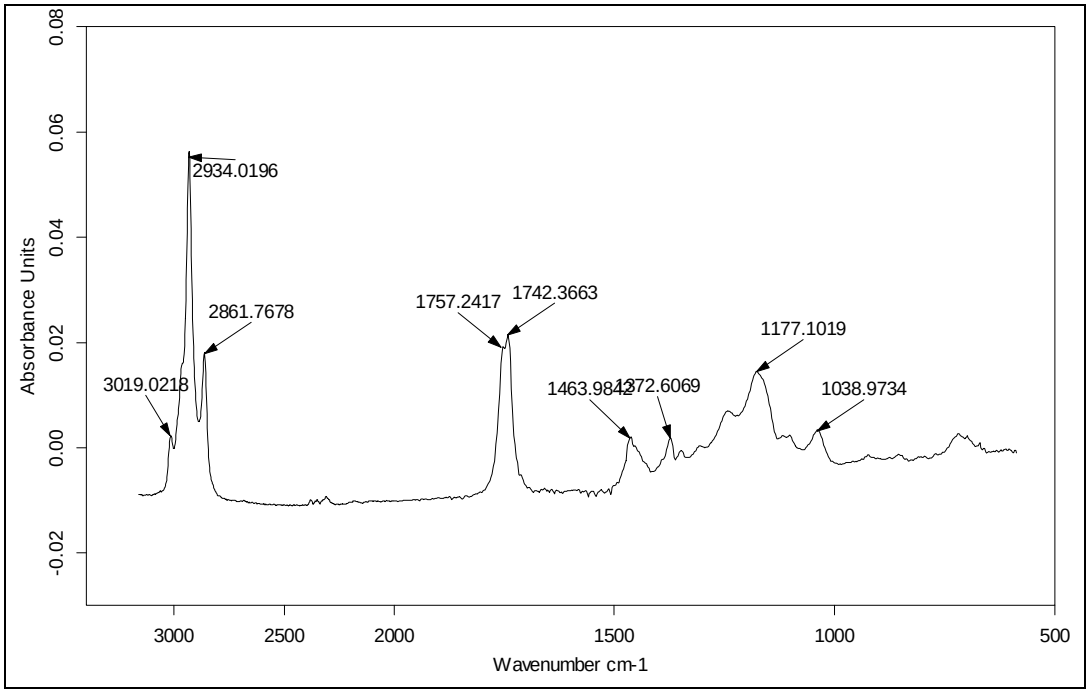

Figura 59: Espectro bidimensional da amostra 8P resultante da transesterificação do rejeito do óleo de peixe.

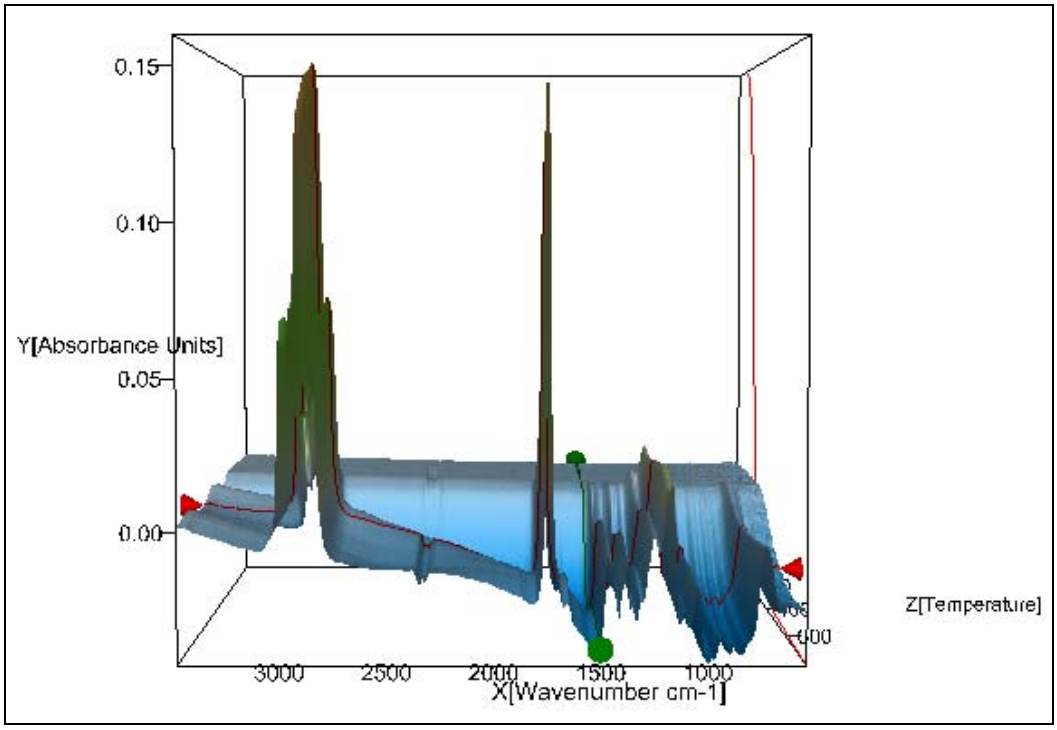

Figura 60: Espectro tridimensional da amostra 8P resultante da transesterificação do rejeito do óleo de peixe.

Tabela 9: Caracterização por FTIR da amostra 8P resultante da transesterificação do rejeito do óleo de peixe.

Frequências (cm^{-1})	**Grupo**	**Classe de Compostos**	**Intensidade**
3019	C-H	Alceno	Fraca
2934, 2862	C-H	Alcano	Forte
1757, 1742	C=O	Éster	Forte
1464	$-CH_2$	Alcano	Moderada
1373	$-CH_3$	Alcano	Fraca
1200, 1177	C-O	Éster	Forte
1039, 700	C-C	Alcano	Fraca

Os espectros indicam as vibrações dos grupamentos presentes no biodiesel, assim pode-se dizer qual é a estrutura do produto. Os espectros mostram regiões características de ésteres. A presença de longas cadeias carbônicas é verificada pela vibração C-H, entre 3100 e 2500 cm^{-1}, e pela deformação C-H, entre 1500 e 1300 cm^{-1}. As bandas, em torno de 1750 e 1200 cm^{-1}, representam o estiramento C=O e C-O, respectivamente, indicando a presença de éster. Na faixa de 1100 a 700 cm^{-1}, há bandas referentes a vibrações do grupo C-C. Os espectros apresentam uma diferença bem clara na faixa entre 2400 e 2300 cm^{-1}, onde o espectro do biodiesel proveniente da fritura apresenta dois picos de intensidade forte, enquanto que o espectro do biocombustível oriundo do óleo de peixe apresenta picos bem pequenos.

9.4. Reologia

A análise foi realizada a fim de determinar e comparar o comportamento reológico das amostras 6F e 6P resultantes da transesterificação dos rejeitos dos óleos de fritura e de peixe, respectivamente. As Figuras 61 e 62 apresentam as curvas de fluxo e viscosidade, a 25 e 40 ºC, dos biocombustívies obtidos.

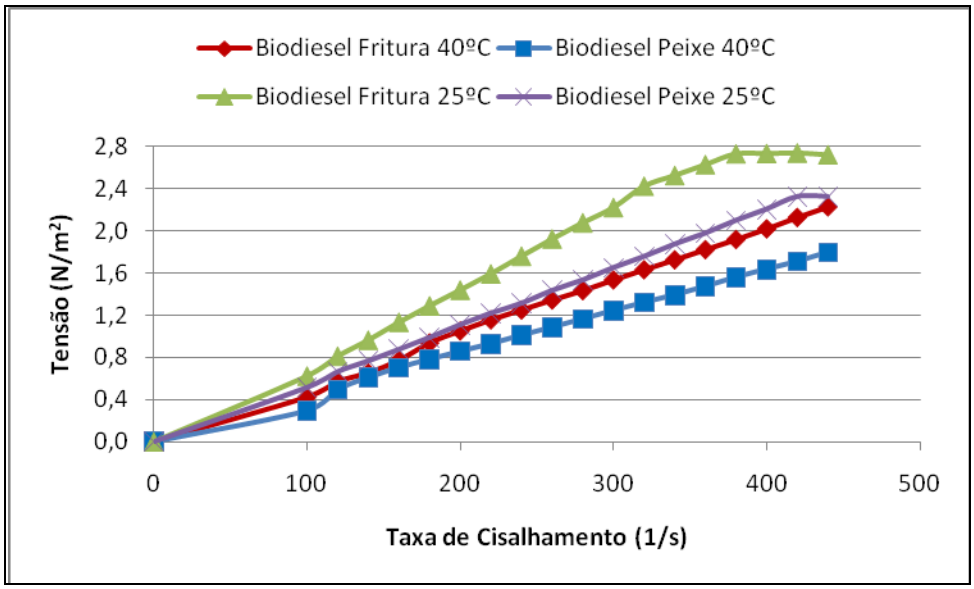

Figura 61: Curvas de fluxo, a 25 e 40 ºC, dos biocombustíveis provenientes das amostras 6F e 6P.

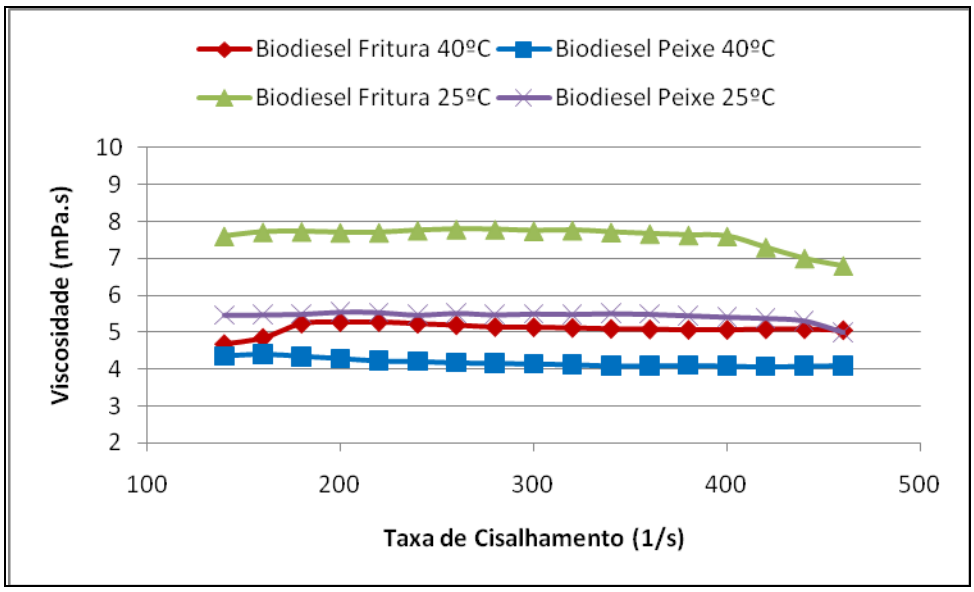

Figura 62: Curvas de viscosidade, a 25 e 40 ºC, dos biocombustíveis provenientes das amostras 6F e 6P.

De acordo com as figuras, o biodiesel tem comportamento newtoniano. No primeiro gráfico, as curvas apresentaram uma tensão que aumenta de forma continua e linear com o aumento da taxa de cisalhamento. No segundo gráfico, a viscosidade apresentou-se constante com o aumento da taxa de cisalhamento. Os biocombustíveis obtidos a partir dos rejeitos dos óleos de fritura e de peixe apresentaram valores de viscosidade de 5,264 e 4,287 mPa.s, a 40 ºC e a uma taxa de cisalhamento de 200 s^{-1}, respectivamente. Como o óleo diesel mineral apresenta um comportamento newtoniano, os biocombustíveis encontram-se aptos a substituir o combustível fóssil no quesito reologia.

9.5. Densidade

A determinação da densidade do biodiesel é importante, pois visa garantir a longevidade e o funcionamento adequado do motor. Os biocombustíveis obtidos a partir dos rejeitos dos óleos de fritura e de peixe apresentaram valores de 887 e 889 Kg/m^3, respectivamente. Como a Resolução ANP Nº 7 de Março de 2008 estabelece uma faixa de 850 a 900 Kg/m^3 de massa específica a 20ºC para o biodiesel, ambos os biocombustíveis provenientes dos óleos residuais apresentaram valores satisfatórios.

9.6. Viscosidade Cinemática

A viscosidade expressa a resistência oferecida pelo biodiesel ao escoamento. Seu controle visa garantir um funcionamento adequado dos sistemas de injeção e bombas de combustível, além de preservar as características de lubricidade do biodiesel. Os biocombustíveis obtidos a partir dos rejeitos dos óleos de fritura e de peixe apresentaram valores de 5,9276 e 4,3112 mm^2/s, respectivamente. Como a Resolução ANP Nº 7 de Março de 2008 estabelece uma faixa de 3,0 a 6,0 mm^2/s de viscosidade cinemática a 40ºC para o biodiesel, ambos os biocombustíveis provenientes dos óleos residuais apresentaram valores satisfatórios.

9.7. Calor Específico

A determinação do calor específico é importante, pois caracteriza o combustível quanto à facilidade de variar sua temperatura ao receber energia do sistema. Para o cálculo do calor específico foi realizada a análise dos biocombustíveis obtidos através da técnica de análise térmica DSC, na região onde não ocorre nenhuma transformação termodinâmica. Foram realizadas três corridas. Na primeira corrida, denominada de linha base, duas panelas vazias (referência e amostra) foram analisadas. Na segunda corrida, denominada de referência, foram analisados uma panela vazia e a uma panela contendo o padrão de safira. Somente após as respectivas corridas é que foram conduzidas as corridas para os biocombustíveis obtidos, foram analisadas duas panelas, uma contendo a amostra e a outra vazia. Após as corridas realizadas para a linha base, padrão de safira e amostras, foi feita a sobreposição das curvas obtidas, como pode ser observado nas Figuras 63 e 64.

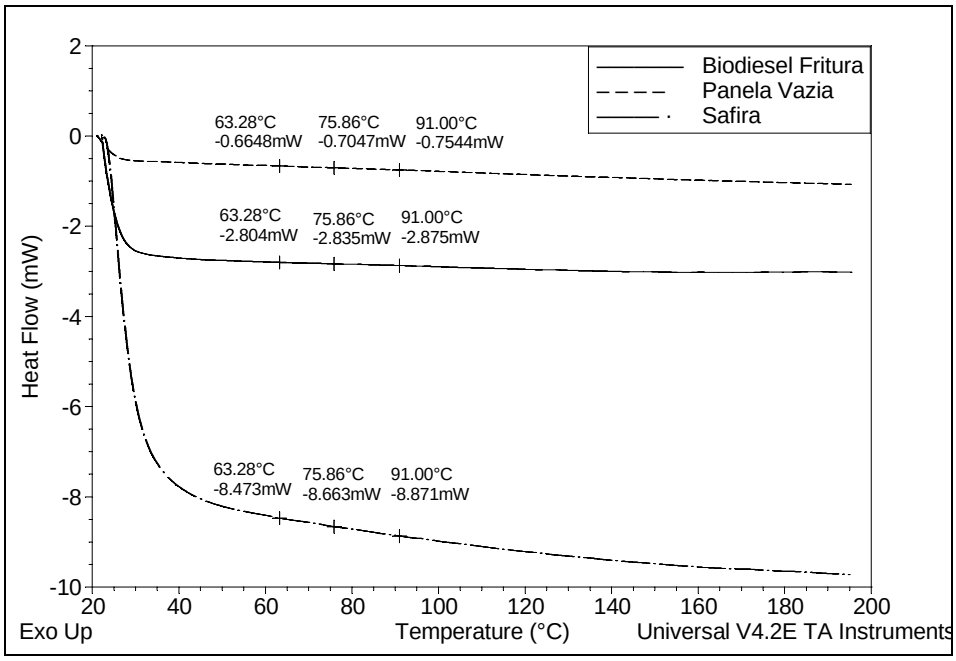

Figura 63: Sobreposição das curvas de DSC do material de referência (safira padrão); da linha base (panela vazia) e da amostra 8F proveniente do rejeito do óleo de fritura.

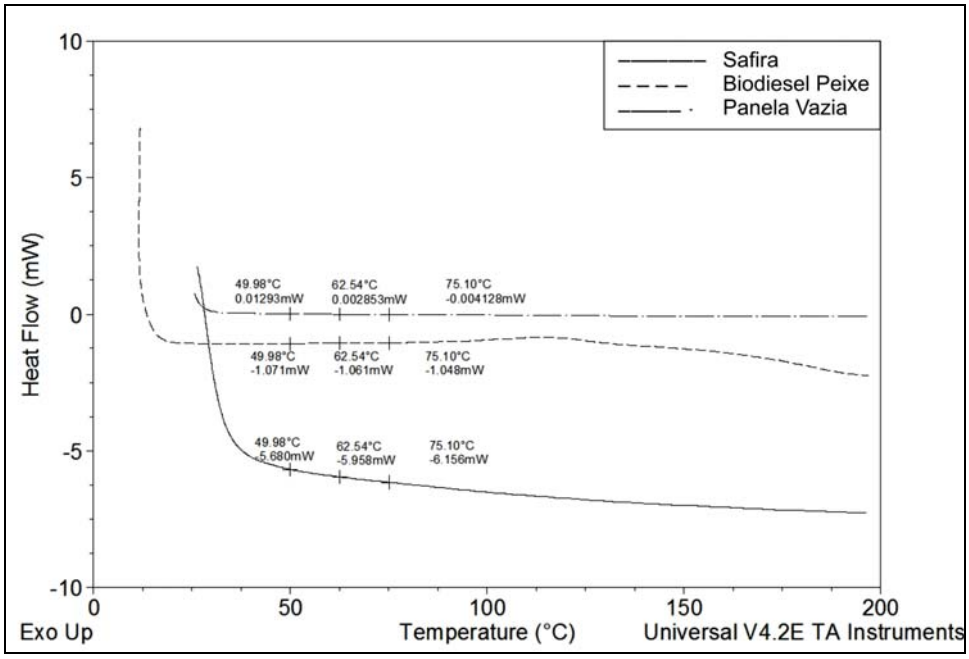

Figura 64: Sobreposição das curvas de DSC do material de referência (safira padrão); da linha base (panela vazia) e da amostra 6P proveniente do rejeito do óleo de peixe.

Utilizando-se a tabela que consta no Anexo I, contendo os calores específicos da safira padrão a diferentes temperaturas, procedeu-se um cálculo de interpolação de valores para determinação dos calores específicos do padrão de safira nas temperaturas medidas,

chegando-se, portanto, aos calores específicos dos biocombustíveis, através da seguinte equação:

$$Cp_A = \frac{m_S.(\square_A - \square_{LB})}{m_A.(\square_S - \square_{LB})} \times Cp_S.$$

Onde:

$\square_A$ = fluxo de calor associado à amostra em determinada temperatura (mW);

$\square_{LB}$ = fluxo de calor associado à linha base em determinada temperatura (mW);

$\square_S$ = fluxo de calor associado à safira em determinada temperatura (mW);

m_A = massa da amostra (g);

m_S = massa da safira (g);

Cp_A = calor específico da amostra em determinada temperatura (cal/gºC);

Cp_S = calor específico da safira em determinada temperatura (tabela ANEXO I) (cal/gºC).

As Tabelas 10 e 11 mostram os valores de calor específico associado a cada uma das temperaturas medidas para os biocombustíveis provenientes dos óleos residuais de fritura e de peixe, respectivamente. Com os valores relacionados a cada temperatura, foi possível determinar o valor médio para o calor específico dos biocombustíveis.

Tabela 10: Calores específicos da amostra 8F proveniente do rejeito do óleo de fritura.

T (ºC)	**Cp Biodiesel (cal/gºC)**
63,28	0,6101
75,86	0,6111
91,00	0,6125

Tabela 11: Calores específicos da amostra 6P proveniente do rejeito do óleo de peixe.

T (ºC)	**Cp Biodiesel (cal/gºC)**
49,98	0,4557
62,54	0,4389
75,10	0,4275

Os valores de calor específico calculado para os biocombustíveis obtidos da transesterificação dos rejeitos dos óleos de fritura e de peixe foram de 0,6112 e 0,4407 cal/gºC, respectivamente.

9.8. Ponto de Fulgor

O ponto de fulgor é um dado importante para classificação dos produtos combustíveis, em especial no que tange à segurança e aos riscos de transporte, armazenamento e manuseio. Os biocombustíveis obtidos a partir dos rejeitos dos óleos de fritura e de peixe apresentaram valores de 230 e 220 °C, respectivamente. Os valores do ponto de fulgor estão acima do limite mínimo para ambos os biocombustíveis provenientes dos óleos residuais, o que é satisfatório. A Resolução ANP Nº 7 de Março de 2008 estabelece um valor mínimo de 100 °C para o biodiesel.

9.9. Índice de Saponificação

O índice de saponificação é importante a fim de garantir a qualidade do biodiesel quanto ao poder de combustão. Os biocombustíveis obtidos a partir dos rejeitos dos óleos de fritura e de peixe apresentaram valores de 126,23 e 118,17 mg(KOH)/g(Biodiesel), respectivamente.

9.10. Índice de Acidez

O controle da acidez do combustível é de extrema importância a fim de evitar a corrosão do motor. Os biocombustíveis obtidos a partir dos rejeitos dos óleos de fritura e de peixe apresentaram valores de 0,32 e 0,41 mg(KOH)/g(Biodiesel), respectivamente. Os valores do índice de acidez são satisfatórios para ambos os biocombustíveis provenientes dos óleos residuais. A Resolução ANP Nº 7 de Março de 2008 estabelece um valor máximo de 0,5 mg(KOH)/g(Biodiesel).

A Tabela 12 mostra um resumo dos valores obtidos pelos métodos de especificação utilizados e os valores estabelecidos pela Resolução ANP Nº 7 de Março de 2008 para o biodiesel nacional.

Tabela 12: Resultados dos métodos de especificação dos biocombustíveis obtidos e valores estabelecidos pela ANP para o biodiesel nacional.

Método	Biodiesel Fritura	Biodiesel Peixe	Resolução ANP
Densidade (Kg/m^3)	887	889	850 – 900 (a 20 ºC)
Viscosidade Cinemática (mm^2/s)	5,9276	4,3112	3,0 – 6,0 (a 40 ºC)
Calor Específico (cal/gºC)	0,6112	0,4407	-----
Ponto de Fulgor (ºC)	230	220	mín. 100
Índice de Saponificação (mg(KOH)/g)	126,23	118,17	-----
Índice de Acidez (mg(KOH)/g)	0,32	0,41	máx. 0,5

9.11. Planejamento Experimental Estatístico

Os resultados do planejamento são fornecidos em forma dos Gráficos de Pareto e de Superfície de Resposta. O Gráfico de Pareto mostra os valores dos efeitos estimados da variável tempo, quantidade de catalisador e temperatura em relação ao rendimento mássico, possibilitando verificar se os mesmos são estatisticamente significativos. O efeito de um determinado parâmetro é tão significativo sobre o rendimento quanto mais à direita da linha vermelha vertical ele estiver, aqueles que estiverem atrás desta linha não são considerados estatisticamente significativos por apresentarem um grau de confiança inferior a 95%. No gráfico, também são apresentados os efeitos das interações das variáveis duas a duas. Os mesmos resultados puderam ser confirmados através da análise dos Gráficos de Superfície de Resposta, que permitem uma visualização tridimensional do efeito de duas variáveis sobre o rendimento, através da inclinação da curva. A inclinação da curva permite a avaliação do efeito da variável sobre o rendimento.

A Figura 65 apresenta o Gráfico de Pareto referente à transesterificação do rejeito de óleo de fritura.

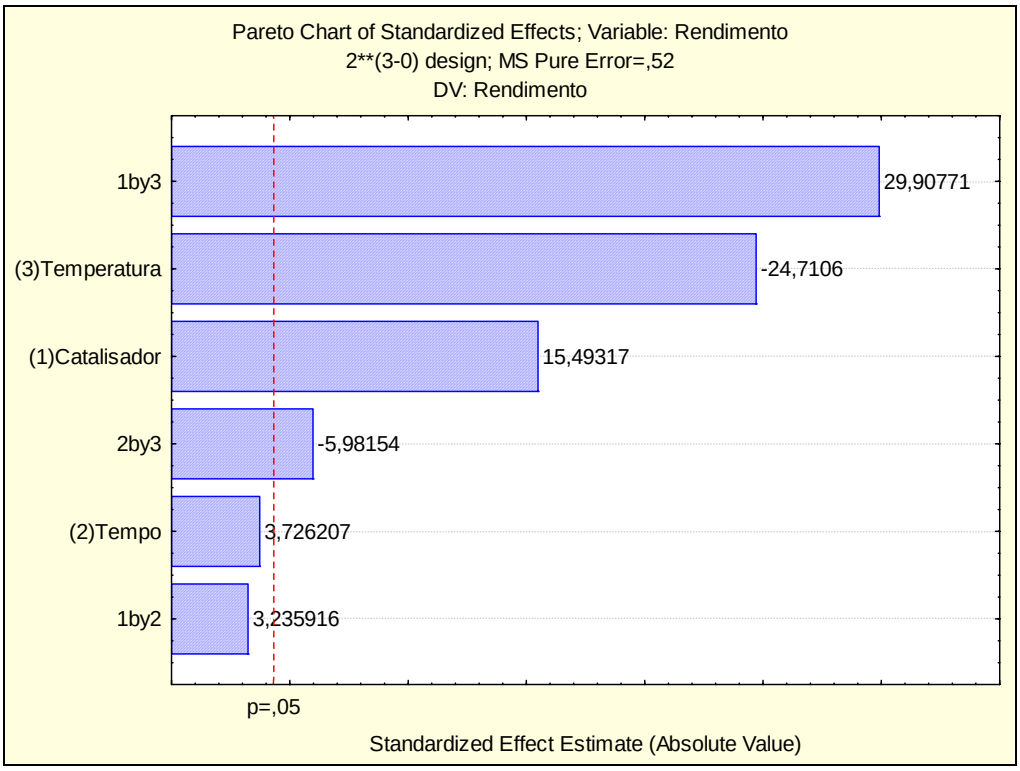

Figura 65: Gráfico de Pareto referente à transesterificação do rejeito do óleo de fritura.

Segundo o gráfico, a interação dos fatores quantidade de catalisador e temperatura apresenta grande influência sobre o rendimento. Os efeitos destes parâmetros separadamente também são bastante significativos, porém o segundo ocorre de forma inversa (valor negativo do coeficiente), ou seja, quanto maior a temperatura, menor é o rendimento. A interação tempo e temperatura apresenta um efeito negativo e pouco relevante sobre a reação. O fator tempo e a interação deste com a quantidade de catalisador não foram considerados estatisticamente significativos.

As Figuras 66 a 68 mostram os Gráficos de Superfície de Resposta referente às reações onde o rejeito de óleo de fritura foi utilizado como matéria-prima.

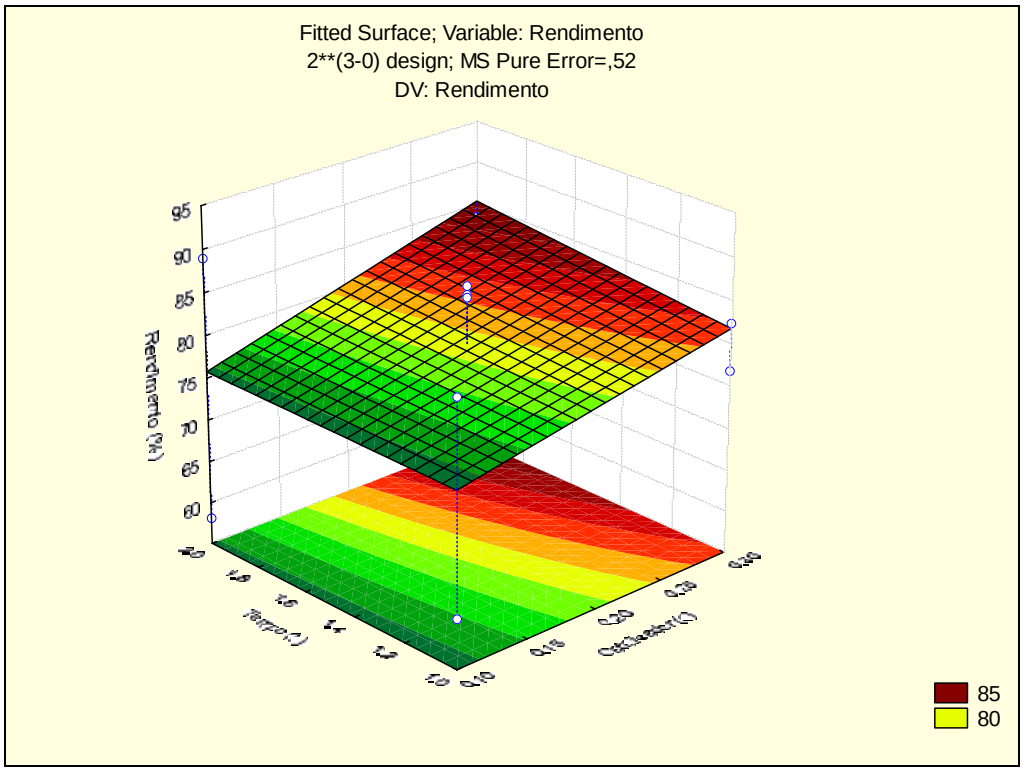

Figura 66: Gráfico de Superfície de Resposta do rendimento da transesterificação do rejeito do óleo de fritura em função da quantidade de catalisador e do tempo.

A Figura 66 apresenta o rendimento (eixo z) em função da quantidade de catalisador (eixo x) e do tempo (eixo y). Segundo o gráfico, a inclinação da superfície é maior sob o eixo x do que o eixo y; logo, a quantidade de catalisador tem um efeito maior sobre o rendimento do que o tempo de reação. O fator quantidade de catalisador apresenta um efeito positivo e o tempo apresenta um efeito positivo e pouco relevante sobre o rendimento por apresentar uma inclinação muito suave. Os maiores rendimentos são obtidos com o máximo de catalisador e tempo.

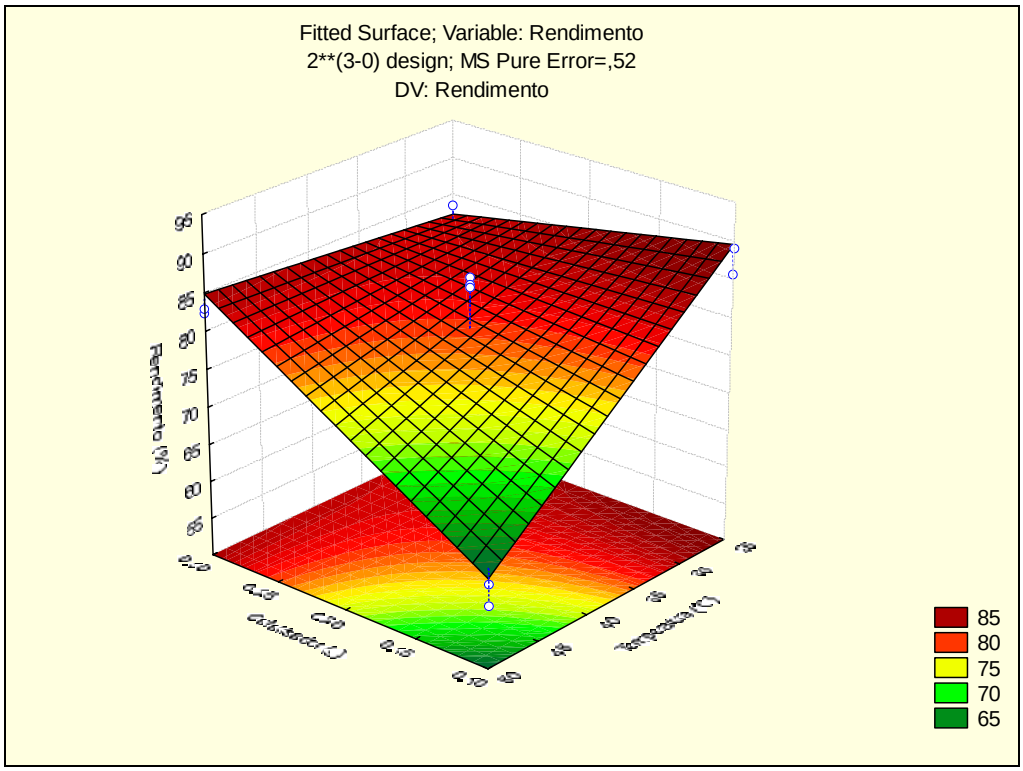

Figura 67: Gráfico de Superfície de Resposta do rendimento da transesterificação do rejeito do óleo de fritura em função da quantidade de catalisador e da temperatura.

A Figura 67 apresenta o rendimento (eixo z) em função da temperatura (eixo x) e da quantidade de catalisador (eixo y). Segundo o gráfico, a inclinação da superfície é maior sob o eixo x do que o eixo y; logo, a temperatura tem um efeito maior sobre o rendimento do que a quantidade de catalisador. O fator quantidade de catalisador apresenta um efeito positivo e a temperatura apresenta um efeito negativo sobre o rendimento, ou seja, quanto maior a temperatura menor o rendimento. Ambos os parâmetros apresentam efeitos bastante significativos por apresentarem inclinações bem expressivas. Os maiores rendimentos são obtidos com o máximo de catalisador e o mínimo de temperatura.

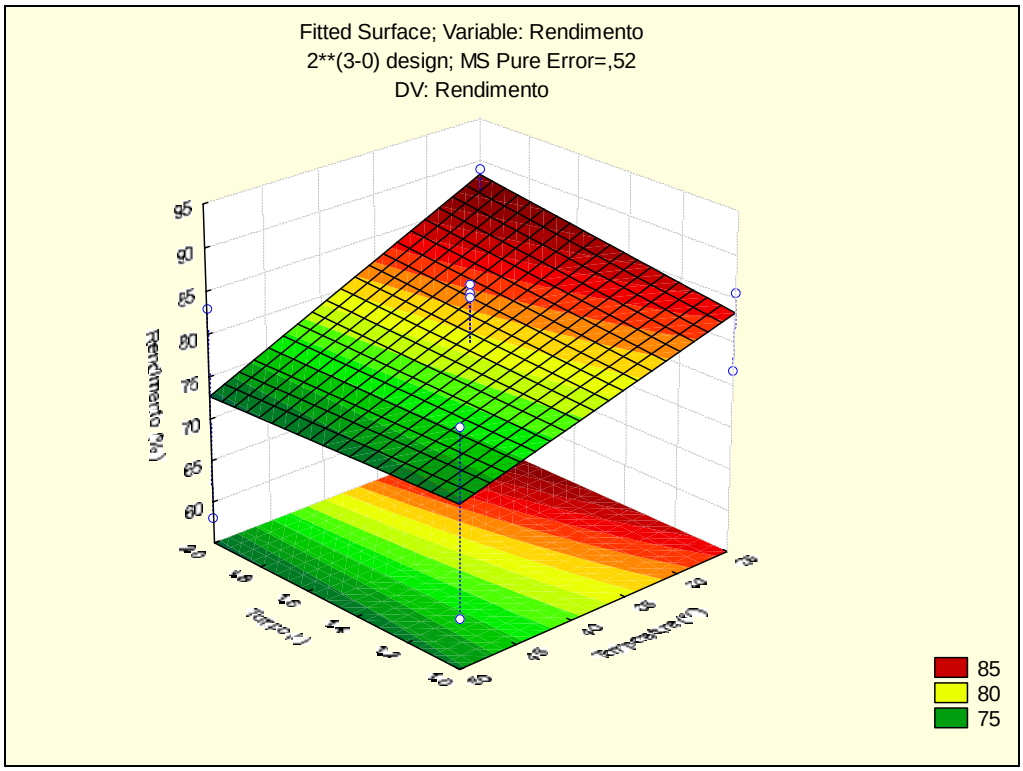

Figura 68: Gráfico de Superfície de Resposta do rendimento da transesterificação do rejeito do óleo de fritura em função do tempo e da temperatura.

A Figura 68 apresenta o rendimento (eixo z) em função da temperatura (eixo x) e do tempo (eixo y). Segundo o gráfico, a inclinação da superfície é maior sob o eixo x do que o eixo y; logo, a temperatura tem um efeito maior sobre o rendimento do que o tempo de reação. O fator temperatura apresenta um efeito negativo e o tempo apresenta um efeito positivo e pouco relevante sobre o rendimento por apresentar uma inclinação muito suave. Os maiores rendimentos são obtidos com o máximo de tempo e o mínimo de temperatura.

Verificou-se que o tempo de reação foi o fator que menos influenciou a transesterificação do rejeito do óleo de fritura. As variáveis temperatura e quantidade de catalisador apresentaram grande influência sobre o rendimento da reação, porém de forma inversa, o primeiro de forma negativa e o segundo apresentando um efeito positivo. Logo, os baixos rendimentos apresentados pelas reações 2F e 4F, conforme mostrou a Tabela 6 neste capítulo, deve-se a utilização de apenas 0,1 g do catalisador NaOH e ao aquecimento a 50 ºC destas reações.

A Figura 69 apresenta o Gráfico de Pareto referente à transesterificação do rejeito de óleo de peixe.

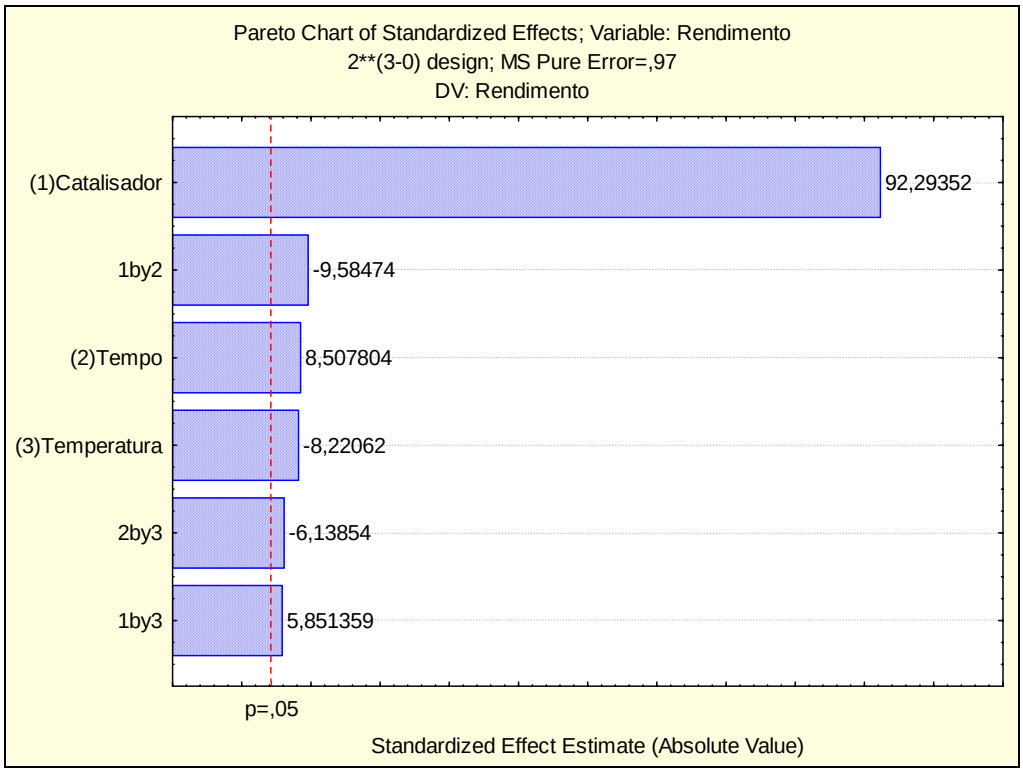

Figura 69: Gráfico de Pareto referente à transesterificação do rejeito do óleo de peixe.

Segundo o gráfico, todas as variáveis e interações são estatisticamente significativas. A quantidade de catalisador é a variável que mais interfere no rendimento da reação. Os parâmetros temperatura e tempo de reação apresentam efeitos semelhantes e pouco relevantes sobre o rendimento, mas de forma inversa, o primeiro é negativo e o segundo é positivo. A interação quantidade de catalisador e tempo e a interação temperatura e tempo apresentaram um efeito negativo e pouco relevante. O efeito menos significativo foi apresentado pela interação quantidade de catalisador e temperatura.

As Figuras 70 a 72 mostram os Gráficos de Superfície de Resposta referente às reações onde o rejeito de óleo de peixe foi utilizado como matéria-prima.

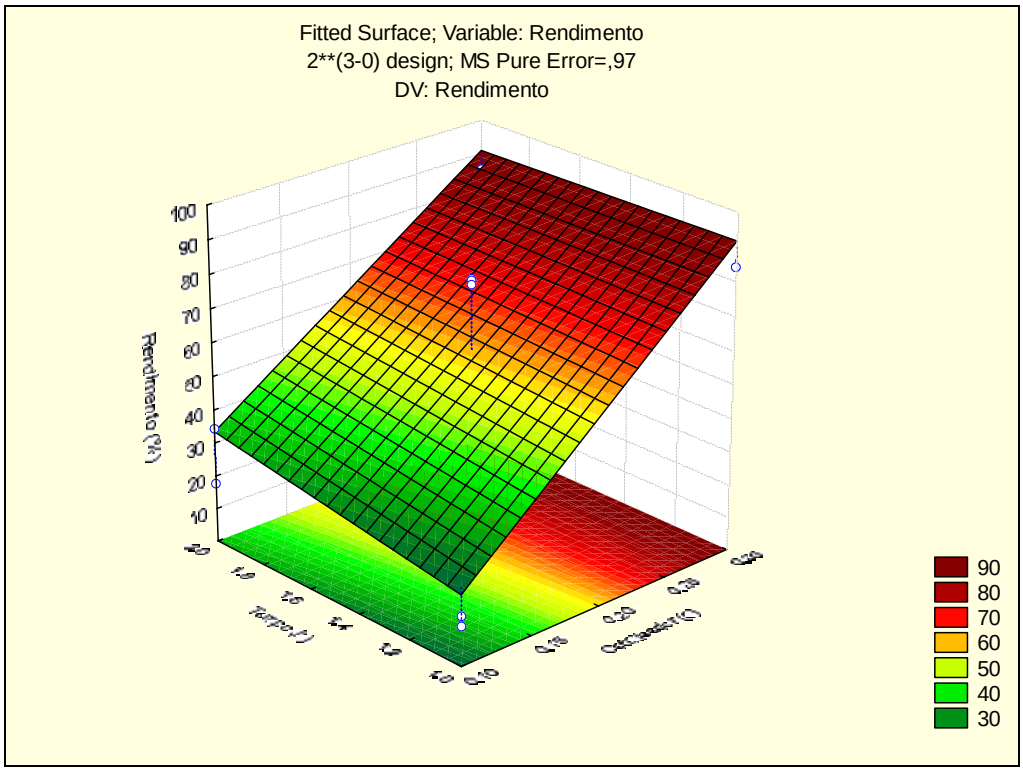

Figura 70: Gráfico de Superfície de Resposta do rendimento da transesterificação do rejeito do óleo de peixe em função da quantidade de catalisador e do tempo.

A Figura 70 apresenta o rendimento (eixo z) em função da quantidade de catalisador (eixo x) e do tempo (eixo y). Segundo o gráfico, a inclinação da superfície é muito maior sob o eixo x do que sob o eixo y; logo, a quantidade de catalisador tem um efeito maior sobre o rendimento do que o tempo. O fator quantidade de catalisador apresenta um efeito positivo bastante significativo e o tempo apresenta um efeito positivo e pouco relevante sobre o rendimento por apresentar uma inclinação muito suave. Os maiores rendimentos são obtidos com o máximo de catalisador e tempo.

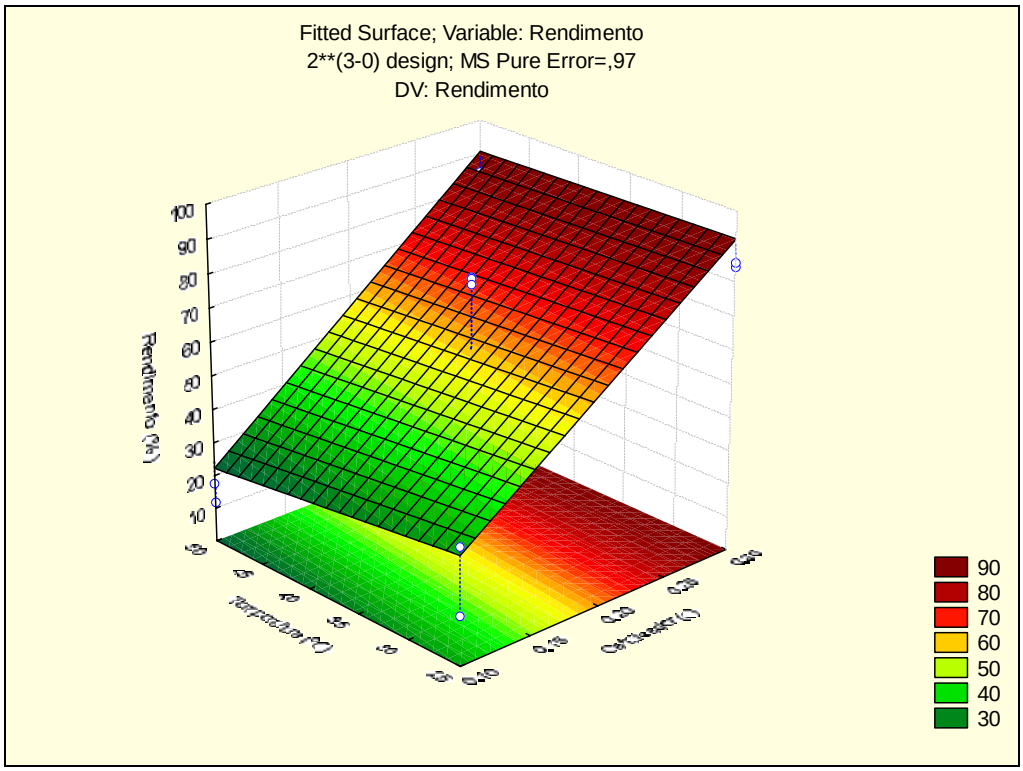

Figura 71: Gráfico de Superfície de Resposta do rendimento da transesterificação do rejeito do óleo de peixe em função da quantidade de catalisador e da temperatura.

A Figura 71 apresenta o rendimento (eixo z) em função da quantidade de catalisador (eixo x) e da temperatura (eixo y). Segundo o gráfico, a inclinação da superfície é muito maior sob o eixo x do que sob o eixo y; logo, a quantidade de catalisador tem um efeito muito maior sobre o rendimento do que a temperatura. O fator quantidade de catalisador apresenta um efeito positivo bastante significativo e a temperatura apresenta um efeito negativo e pouco relevante sobre o rendimento por apresentar uma inclinação muito suave. Os maiores rendimentos são obtidos com o máximo de catalisador e o mínimo de temperatura.

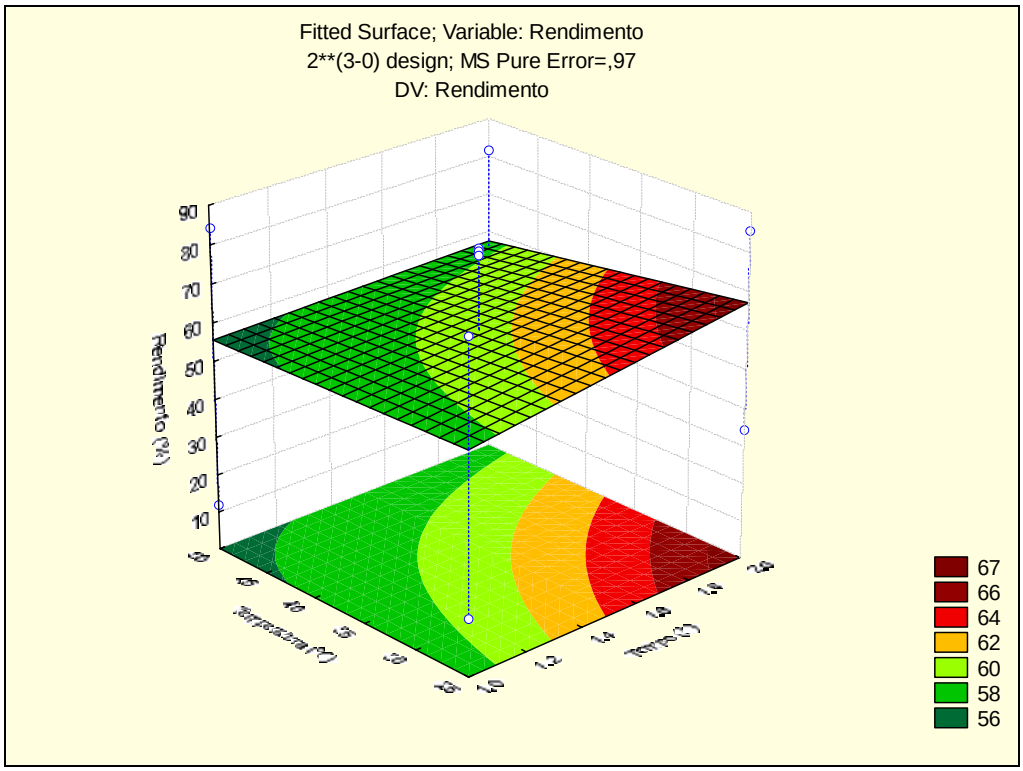

Figura 72: Gráfico de Superfície de Resposta do rendimento da transesterificação do rejeito do óleo de peixe em função do tempo e da temperatura.

A Figura 72 apresenta o rendimento (eixo z) em função da temperatura (eixo y) e do tempo (eixo x). Segundo o gráfico, a superfície apresenta inclinação muito suave sobre ambos os eixos; logo, os parâmetros apresentam efeitos pouco significativos sobre o rendimento da reação. O fator temperatura apresenta um efeito negativo e o tempo apresenta um efeito positivo sobre o rendimento. Os maiores rendimentos são obtidos com o máximo de tempo e o mínimo de temperatura.

Verificou-se que a quantidade de catalisador foi a variável que mais influenciou no rendimento da transesterificação do rejeito do óleo de peixe; os parâmetros tempo e temperatura apresentaram efeito pouco relevante sobre o mesmo. Logo, os baixos rendimentos apresentados pelas reações 1P, 2P, 3P e 4P, conforme mostrou a Tabela 7 neste capítulo, deve-se a utilização de apenas 0,1 g do catalisador NaOH nestas reações.

Capítulo 10: Conclusão

- A análise térmica, pela técnica de termogravimetria (TG), mostrou-se uma ferramenta importante para o cálculo do rendimento das reações de transesterificação, mostrando que a maioria das reações apresentou um rendimento termogravimétrico superior a 90%, um resultado promissor.

- O comportamento térmico das amostras, pela técnica de termogravimetria (TG), apresentou dois estágios de decomposição com temperaturas iniciais em torno de 180 e 280 ºC, os quais puderam ser confirmados pela termogravimetria derivada (DTG). As curvas de calorimetria exploratória diferencial (DSC) apresentaram, em sua maioria, três eventos endotérmicos a diferentes temperaturas, sugerindo a decomposição de biodiesel, rejeito oleoso e compostos inorgânicos; em alguns casos, houve o aparecimento de eventos exotérmicos, sugerindo oxidação.

- Os espectros de FTIR dos biocombustíveis obtidos a partir dos rejeitos dos óleos de fritura e de peixe mostraram regiões características de ésteres. As bandas, em torno de 1750 e 1200 cm^{-1}, representam o estiramento C=O e C-O, respectivamente, indicando a presença de éster. A presença de longas cadeias carbônicas é verificada pela vibração C-H, entre 3100 e 2500 cm^{-1}, e pela deformação C-H, na faixa de 1500 a 1300 cm^{-1}. Entre 1100 e 700 cm^{-1}, há bandas referentes a vibrações do grupo C-C.

- A reologia, através das curvas de fluxo e viscosidade, mostrou um comportamento newtoniano e valores de viscosidade (a 40 ºC e a uma taxa de cisalhamento de 200 s^{-1}) de 5,264 e 4,287 mPa.s para os biocombustíveis obtidos a partir dos rejeitos dos óleos de fritura e de peixe, respectivamente. Os biocombustíveis encontram-se aptos a substituir o combustível fóssil no comportamento reológico.

- Os métodos de especificação realizados para o biodiesel obtido a partir do rejeito do óleo de fritura, cujos resultados foram: densidade de 887 Kg/m^3; viscosidade cinemática de 5,9276 mm^2/s; calor específico de 0,6112 cal/gºC; ponto de fulgor de 230 °C; índice de saponificação de 126,23 mg(KOH)/g e índice de acidez de 0,32 mg(KOH)/g, apresentaram valores dentro dos limites estabelecidos pela ANP.

- Os métodos de especificação realizados para o biodiesel obtido a partir do rejeito do óleo de peixe, cujos resultados foram: densidade de 889 Kg/m^3; viscosidade cinemática de 4,3112 mm^2/s; calor específico de 0,4407 cal/gºC; ponto de fulgor de 220 °C; índice de saponificação de 118,17 mg(KOH)/g e índice de acidez de 0,41 mg(KOH)/g, apresentaram valores dentro dos limites estabelecidos pela ANP.

- No planejamento experimental estatístico, referente à transesterificação do rejeito do óleo de fritura, do tipo fatorial completo de dois níveis com três parâmetros (2^3) e com três pontos centrais, realizado no programa *Statistica versão 7.0*, no qual as variáveis independentes foram tempo, quantidade de catalisador básico e temperatura e a variável dependente foi o rendimento mássico, a interação dos parâmetros quantidade de catalisador e temperatura apresentou grande influência sobre o rendimento da reação. O tempo foi o fator que menos influenciou a transesterificação do rejeito.

- No planejamento experimental estatístico, referente à transesterificação do rejeito do óleo de peixe, do tipo fatorial completo de dois níveis com três parâmetros (2^3) e com três pontos centrais, realizado no programa *Statistica versão 7.0*, no qual as variáveis independentes foram tempo, quantidade de catalisador básico e temperatura e a variável dependente foi o rendimento mássico, a quantidade de catalisador foi a variável que mais influenciou no rendimento da reação; os parâmetros tempo e temperatura apresentaram efeito pouco relevante sobre o rendimento.

- Os planejamentos experimentais estatísticos apresentaram resultados diferentes para ambos os rejeitos, sugerindo que a reação de transesterificação dos triglicerídeos de origem vegetal e animal necessitam de condições reacionais diferentes para alcançar altos rendimentos na produção de biodiesel.

- Verificou-se que o óleo residual de peixe, cuja produção mundial é de cerca de 67 milhões de toneladas por ano, apresenta um grande potencial para ser utilizado como matéria-prima na produção de biodiesel, assim como o óleo de fritura usado.

Capítulo 11: Sugestões

- Realizar teste de envelhecimento OIT (tempo de indução oxidativa) por análise térmica nos biocombustíveis obtidos.

- Realizar um planejamento experimental estatístico do tipo fatorial completo de dois níveis com três parâmetros (2^3) e com três pontos centrais, no programa *Statistica versão 7.0*, no qual as variáveis independentes são quantidade de catalisador, temperatura e tempo de reação e a variável dependente é o rendimento termogravimétrico obtido.

- Determinar os parâmetros cinéticos das amostras provenientes da fritura e do peixe, utilizando os modelos Ozawa-Flynn-Wall e Friedman, por termogravimetria através do software *Netzsch*.

- Realizar teste em motor dos bicombustíveis obtidos.

Referências Bibliográficas

- Agarwal, A. K.; *Biofuels (Alcohols and Biodiesel) Applications as Fuels for Internal Combustion Engines*; **Progress in Energy and Combustion Science**, 33, 233–271, 2007.
- Albuquerque, F. R.; Santos, I. M. G.; Lima, S. J. G.; Cássia-Santos, M. R.; Soledade, L. E. B.; Souza, A. G.; Matinelli, A. E.; Albuquerque, F. R.; Santos, I. M. G.; *Planejamento Experimental Aplicado à Otimização de Massas Cerâmicas Contendo Matérias-Primas Naturais*; **Cerâmica**, 53, 300-308, 2007.
- Allinger, N. L.; Cava, M. P.; Jongh, D. C.; Johnson, C. R.; Lebel, N. A.; Stevens, C. L.; Traduação e Adaptação: Alencastro, R. B.; Peixoto, J. S.; Pinho, L. R. N.; *Química Orgânica*; Editora LTC; Rio de Janeiro; 2ª edição, 1976.
- Andrade, T. C. Q.; Florêncio, A.; Simões, C. C.; Lopes, J. S.; *Produção de Biodiesel e Produção de Alimentos na Agricultura Familiar*; 4º Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel, Varginha/MG, 2007.
- Arruda, P. V.; Rodrigues, R. C. L. B.; Almeida Felipe, M. G.; *Glicerol: um Subproduto com Grande Capacidade Industrial e Metabólica*; **Revista Analytica**, nº 26, dezembro2006/janeiro2007.
- Bagby, M.O.; Schwab, A. W.; Freedman, B.; *Preparation and Properties of Diesel Fuels from Vegetable Oils*; **Fuel**, vol. 66, p. 1372-1378, 1987.
- Bhatti, H. N.; Hanif, M. A.; Qasim, M.; Rehman, A.; *Biodiesel Production from Waste Tallow*; **Fuel**, 2008.
- Bailey, W. J.; Weir, I. S.; *Investigation of Methods for Direct Rheological Model Parameter Estimation*; **Journal of Petroleum Science and Engineering**, 21, 1–13, 1998.
- Barnes, H. A.; Nguyen, Q. D.; *Rotating Vane Rheometry — a Review*; **Journal Non-Newtonian Fluid Mechanics**; 98, 1–14, 2001.
- Batista, E; Monnerat, S.; Kato, K.; Stragevitch, L.; Meirelles, A. J. A.; *Liquid–Liquid Equilibrium for Systems of Canola Oil, Oleic Acid, and Short – Chain Alcohols;* **Journal Chemical Engineering**, vol. 44, nº 6, p.1360 – 1364, 1999.
- Bouaid, A.; Martinez, M.; Aracil, J.; *A Comparative Study of the Production of Ethyl Esters from Vegetable Oils as a Biodiesel Fuel Optimization by Factorial Design;* **Chemical Engineering Journal**, 134, p.93 – 99, 2007.

- Bouaid, A.; Martinez, M.; Aracil, J.; *Long Storage Stability of Biodiesel from Vegetable and Used Frying Oils*; **Fuel**, 86, 2596-2602, 2007.
- Cabral, M. P.; Murta, A. L. S.; Silva, M. S.; *Formação da Rede de Coleta de Óleos Residuais de Fritura para a Produção de Biodiesel*; ENCEPRO – Encontro Capixaba de Engenharia de Produção, Vitória/ES, 2008.
- Campos, S. G.; *Microalgas: fonte de energia para o Brasil?*; CREA-RJ em Revista; nº 75, Rio de Janeiro, dezembro de 2008.
- Candeia, R. A.; Freitas, J. C. O.; Souza, M. A. F.; Conceição, M. M.; Santos, I. M. G.; Soledade, L. E. B.; Souza, A. G.; *Thermal and Rheological Behavior of Diesel And Methanol Biodiesel Blends*; **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, Vol. 87, 653–656, 2007.
- Cao, P.; Dubé, M. A.; Tremblay, A Y.; *Methanol Recycling in the Production of Biodiesel in a Membrane Reactor*; **Fuel**, 87, 825-833, 2008.
- Cao, W.; Han, H.; Zhang, J.; *Preparation of Biodiesel from Soybean Oil Using Supercritical Methanol and Cco-solvent*; **Fuel**, 84, 347-351, 2005.
- Cerro-Alarcón, M.; Corma, A.; Iborra, S.; Gómez, J. P.; *Biomass to Fuels: a Water-Free Process for Biodiesel Production with Phosphazene Catalysis*; **Applied Catalysis**, 1-26, 2008.
- Chew, T. L.; Bhatia, S.; *Catalytic Processes towards the Production of Biofuels in a Palm Oil and Oil Palm Biomass-Based Biorefinery*; **Bioresource Technology**, 2008.
- Chrisman, E. C. A. N.; Caderno Didático da Disciplina Planejamento e Análise Estatística de Dados (EQE-720), Programa de Pós-Graduação em Processos Químicos e Bioquímicos, EQ/UFRJ, 2008.
- Conceição, M. M.; Candeia, R. A.; Dantas, H. J.; Soledade, L. E. B.; Fernandes Jr., V. J.; Souza, A. G.; *Rheological Behavior of Castor Oil Biodiesel*; **Energy & Fuels**, Vol. 19, No. 5, 2005.
- Conceição, M. M.; Candeia, R. A.; Silva, F. C.; Bezerra, A. F.; Fernandes Jr., V. J.; Souza, A. G.; *Thermoanalytical Characterization of Castor Oil Biodiesel;* **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 11, p. 964 – 975, 2007.
- Corrêa, S. M.; *Efeito do Biodiesel na Qualidade do Ar nas Grandes Cidades*; II Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel, Varginha/MG, 2005.

- Correia, D. Z.; *Comportamento Reológico e Térmico de Blendas de Gomas de Cajueiro/Xantana em Suco de Caju*; Rio de Janeiro, EQ/UFRJ, 2002.
- Correia, D. Z.; *Estudo de Misturas Poliméricas para Recuperação de Petróleo*; Rio de Janeiro, EQ/UFRJ, 2006.
- Costa Neto, P. R.; Rossi, L. F. S.; Zagonel, G. F.; Ramos, L. P.; *Produção de Biocombustível Alternativo ao Óleo Diesel Através da Transesterificação de Óleo de Soja Usado em Frituras*; **Química Nova**, vol. 23, nº 4, São Paulo julho/agosto 2000.
- Çayli, G.; Küsefoglu, S.; *Increased Yields in Biodiesel Production from Used Cooking Oils by a Two Step Process: Comparison with One Step Process by Using TGA*; **Fuel Processing Technology**, 89, 118-122, 2008.
- Dasari, M. A.; Goft, M. J.; Suppes, G. J.; *Noncatalytic Alcoholysis Kinetics of Soybean Oil*; **Journal of the American Oil Chemists' Society**, vol. 80, nº 2, 2003.
- Demirbas, A.; *Studies on Cottonseed Oil Biodiesel Prepared in Non-Catalytic SCF Conditions*; **Bioresource Technology**, 99, 1125-1130, 2008.
- Demirbas, A.; *Biodiesel Production from Vegetable Oils Via Catalytic and Non-Catalytic Supercritical Methanol Transesterification Methods*; **Progress in Energy and Combustion Science** 31, 466–487, 2005.
- Dias, P. S.; Vendruscolo, C. T.; Vendruscolo, J. L. S.; *Reologia de Xantana: uma Revisão sobre a Influência de Eletrólitos na Viscosidade de Soluções Aquosas de Gomas Xantana*; **Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas**, Londrina, vol. 25, nº 1, pg. 15-28, janeiro/junho 2004.
- Encinar, J. M.; González, J. F.; Rodríguez-Reinares, A.; *Ethanolysis of Used Frying Oil. Biodiesel Preparation and Characterization*; **Fuel Processing Technology**, 88, 513-522, 2007.
- Fagundes, F. P.; Bezerra; J. P.; Garcia, M. A.; Medeiros, A. C. R.; Borges, M. R.; Garcia, R. B.; Costa, M.; *Avaliação das Propriedades do Óleo de Mamona na Produção de Biocombustível*; 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, Salvador/BA, 2005.
- Felizardo, P.; Correia, M. J. N.; Raposo, I.; Mendes, J. F.; Berkemeier, R. e Bordado, J. M.; *Production of Biodiesel from Waste Frying Oils*; **Waste Management**, vol. *26*, nº 5, 2006.
- Fernando, S.; Adhikari, S.; Kota, K.; Bandi, R.; *Glycerol Based Automotive Fuels from Future Biorefineries*; **Fuel**, 86, 2806-2809, 2007.

- Ferrari, R. A.; Oliveira, V. S. e Scabio, A.; *Biodiesel de Soja – Taxa de Conversão em Ésteres Etílicos, Caracterização Físico-Química e Consumo em Gerador de Energia*; **Química Nova**, vol. 28, nº 1, São Paulo janeiro/fevereiro 2005.
- Ferreira, E. E.; Brandão, P. R. G., Klein, B.; Peres, A. E. C.; *Reologia de Suspensões Minerais: uma Revisão*; **REM: Revista Escola de Minas**, Ouro Preto, vol. 58, n. 1, 83-87, janeiro/março 2005.
- Freddman, B.; Butterfield, R. O.; Pryde, E. H.; *Transesterification Kinetics of Soybean Oil*; **Journal of the American Oil Chemists` Society**; vol. 63, p. 1375-1380, 1986.
- Freitas, S. P.; Caderno Didático da Disciplina Alternativas Tecnológicas Sustentáveis no Processamento de Óleos Vegetais (EQE-706), Programa de Pós-Graduação em Processos Químicos e Bioquímicos, EQ/UFRJ, 2009.
- Fukuda, H.; Kondo, A.; Noda, H.; *Biodiesel Fuel Production by Transesterification of Oils;* **Journal of Bioscience and Bioengineering**, vol. 92, nº 5, p.405 – 416, 2001.
- 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;* **Química Nova***,* vol. 30, nº 5, 1369-1373, 2007.
- Gerpen, J. V.; *Biodiesel Processing and Production*; **Fuel Processing Technology**, 86, 1097-1107, 2005.
- Giolito, I.; *Desenvolvimento, Classificação e Aplicações dos Métodos Termoanalíticos*; **Revista Química Industrial***,* Rio de Janeiro, nº 663, p.12-20, 1988.
- Giolito, I.; Ionashiro, M.; *A Nomenclatura em Análise Térmica – parte II*, **Cerâmica**, São Paulo, vol. 34, nº 225, p.163-164, 1988.
- Granados, M. L.; Poves, M. D. Z.; Alonso, D. M.; Mariscal, R.; Galisteo, F. C.; R. Moreno-Tost, R.; Santamaría, J.; Fierro, J. L. G.; *Biodiesel from Sunflower Oil by Using Activated Calcium Oxide*; **Applied Catalysis**, 73, 317–326, 2007.
- Gryglewicz, S.; *Alkaline-Earth Metal Compounds as Alcoholysis Catalystsfor Ester Oils Synthesis*; **Applied Catalysis**, 192, 23–28, 2000.
- Gryglewicz, S.; *Rapeseed Oil Methyl Esters Preparation Using Heterogeneous Catalysts*; **Bioresource Technology**, 70, 249-253, 1999.
- Hancsók, J.; Bubálik, M.; Beck, A.; Baladincz, J.; *Development of Multifunctional Additives Based on Vegetable Oils for High Quality Diesel and Biodiesel*; **Chemical Engineering Research and Design**, 2008.

- He, H.; Wang, T.; Zhu, S.; *Continuous Production of Biodiesel Fuel from Vegetable Oil Using Supercritical Methanol Process*; **Fuel**, 86, 442–447, 2007.
- Huaping, Z.; Zongbin, W.; Yuanxiong, C.; Ping, Z.; Shijie, D.; Xiaohua, L.; Zongqiang, M.; *Preparation of Biodiesel Catalyzed by Solid Super Base of Calcium Oxide and Its Refining Process*; **Chinese Journal of Catalysis**, Vol. 27 (5), 391-396, 2006.
- Issariyakul, T; Kulkarni, M. G.; Meher, L. C.; Dalai, A. K. e Bakhshi, N. N.; *Biodiesel Production from Mixtures of Canola oil and Used Cooking Oil;* **Chemical Engineering Journal**, 140, p.77 – 85, 2008.
- Ito, T.; Nakashimada, Y.; Senba, K.; Matsui, T.; Nishio, N; *Hydrogen and Ethanol Production from Glycerol-Containing Wastes Discharged after Biodiesel Manufacturing Process;* **Journal of Bioscience and Bioengineering**, vol. 100, nº 3, p.260 – 265, 2005.
- Kaeashima, A.; Matsubara, K.; Honda, K.; *Development of Heterogeneous Base Catalysts for Biodiesel Production*; **Bioresource Technology**, 99, 3439-3443, 2008.
- Kawatra, S. K.; Bakshi, A. K.; *On-line Measurement of Viscosity and Determination of Flow Types for Mineral Suspensions*; **International Journal of Mineral Processing**, vol. 47, p.275-283, 1996.
- Kerschbaum, S.; Rinke, G.; Schubert, K.; *Winterization of Biodiesel by Micro Process Engineering*; **Fuel**, 87, 2590-2597, 2008.
- Kim, S.; Dale, B. E.; *Life Cycle Assessment of Various Cropping Systems Utilized for Producing Biofuels: Bioethanol and Biodiesel*; **Biomass and Bioenergy**, 29, 426–439, 2005.
- Knothe, G.; Gerpen, J.V.; Krahl, J.; Tradução: Ramos, L.P.; *Manual do Biodiesel*; Editora Edgard Blücher, São Paulo, 1ª edição, 2006.
- Kouri, J.; Santos, R. F.; *Aspectos Econômicos do Agronegócio da Mamona no Brasil*; 2º Congresso Brasileiro de Mamona – Energia e Sustentabilidade, Aracajú/SE, 2005.
- Lee, K.; Foglia, T. A.; Chang, K.; *Production of Alkyl Ester as Biodiesel from Fractionated Lard and Restaurant Grease*; **Journal of the American Oil Chemists' Society**, vol. 79 , n. 2, p. 191–195, 2002.
- Leung, D. Y. C.; Guo, Y.; *Transesterification of Neat and Used Frying Oil: Optimization for Biodiesel Production*; **Fuel Processing Technology**, 87, 883-890, 2006.

- Lima Filho, D. O.; Sogabe, V. P.; Calarge, T. C. C.; *Mercado do Biodiesel: um Panorama Mundial*; **Revista Espacios**, vol. 29, nº 1, 2008.
- Lima, J. R. O.; Silva, R. B.; Silva, C. C. M.; Santos, L. S. S.; Santos Jr., J. R.; Moura, E. M.; Moura, C. V. R.; *Biodiesel de Babaçu (Orbignya sp.) Obtido por Via Etanólica*; **Química Nova**, Vol. 30, nº. 3, 600-603, 2007.
- Lima, P. C. R.; *O Biodiesel e a Inclusão Social*; Câmara dos Deputados, Consultoria Legislativa, Brasília – DF, 2004.
- Lin, C.; Lin, H.; Hung, L.; *Fuel Structure and Properties of Biodiesel Produced by the Peroxidation Process*; **Fuel**, 85, 1743-1749, 2006.
- Liu, X.; Piao, X.; Wang, Y.; Zhu, S.; He, H; *Calcium Methoxide as a Solid Base Catalyst for the Transesterification of Soybean Oil to Biodiesel with Methanol*; **Fuel**, 87, 1076–1082, 2008.
- Ma, F.; Hanna, M. A.; *Biodiesel Production: a Review*; **Bioresource Technology**, *70*, 1-15, 1999.
- Marchetti, J. M.; Miguel, V. U.; Errazu, A. F.; *Heterogeneous Esterification of Oil with High Amount of Free Fatty Acids*; **Fuel**, 86, 906–910, 2007.
- Marchetti, J. M.; Miguel, V. U.; Errazu, A. F..; *Techno-Economic Study of Different Alternatives for Biodiesel Production*; **Fuel Processing Technology**, 2008.
- Matos, J. R.; Silva, E. C.; de Paola, M. V. R. V.; *Análise Térmica Aplicada à Cosmetologia*; **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, vol. 43, nº 3, julho/setembro, 2007.
- Meirelles, F. S.; *Biodiesel*; Informe Departamento Econômico FAESP, nº 67, 2003.
- Meng, X.; Chen, G.; Wang, Y.; *Biodiesel Production from Waste Cooking Oil via Alkali Catalyst and Its Engine Test*; **Fuel Processing Technology**, 2008.
- Miao, X.; Wu, Q.; *Biodiesel Production from Heterotrophic Microalgal Oil*; **Bioresource Technology**, 97, 841-846, 2006.
- Miranda, I. C.; *Aproveitamento Energético de Resíduos de Bagaço e Palha de Cana-de-Açúcar*; Rio de Janeiro, EQ/UFRJ, 2009.
- Mothé, C.G e Azevedo, A.D.; *Análise Térmica de Materiais*, I Editora, São Paulo, 1ª edição, 2002.
- Mothé, C. G.; Caderno Didático da Disciplina Caracterização Tecnológica para Análise Térmica (EQO-773), Programa de Pós-Graduação em Processos Químicos e Bioquímicos, EQ/UFRJ, 2008.

- Mothé, C. G.; Caderno Didático da Disciplina Tecnologia Orgânica Avançada (EQO-706), Programa de Pós-Graduação em Processos Químicos e Bioquímicos, EQ/UFRJ, 2008.
- Mothé, C. G.; Correia, D. Z.; Castro, B. C. S.; Caitano, M.; Aranda, D. A. G.; *Bodiesel Obtido a partir de Rejeito de Gordura Animal*; II Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel, Varginha/MG, 2005.
- Mothé, C. G.; Correia, D. Z.; Castro, B. C. S; Caitano, M.; *Otimização da Produção de Biodiesel a partir de Óleo de Mamona*; **Revista Analytica**, nº 19, outubro/novembro 2005.
- Mothé, C. G.; Correia, D. Z.; *Estudo da Estabilidade Térmica de Óleos Vegetais*; II Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel, Varginha/MG, 2005.
- Mothé, M. G.; *Estudo do Comportamento de Ligantes Asfálticos por Reologia e Análise Térmica*; Rio de Janeiro, EQ/UFRJ, 2009.
- Moura, J. M. L. N.; Gonçalves, L. A. G.; Grimaldi, R.; Soares, M. S.; Ribeiro, A. P. B.; *Otimização das Condições de Produção de Ésteres Etílicos a partir de Óleo de Peixe com Elevado Teor de Ácidos Graxos ω-3*; **Química Nova**, vol. 29, nº 5, 956-959, 2006.
- Moura, K. R. M.; Brandão, K. S. R.; Conceição, M. M.; Souza, A. G.; Silva, F. C.; *Avaliação da Estabilidade Térmica de Biodiesel Metílico Obtido do Sebo Bovino*; V Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria – V CBRATEC, Poços de Caldas/MG, 2006.
- Neto, J. A. A.; Nascimento, J. C.; Sampaio, L. A. G.; Chiapetti, J.; Gramacho, R. S.; Souza, C. N.; Rocha, V. A.; *Projeto Bio-Combustível: Processamento de Óleos e Gorduras Vegetais in natura e Residuais em Combustível Tipo Diesel*; AGRENER 2000 – 3º Encontro de Energia no Meio Rural, Campinas/SP, 2000.
- O'Brien, R. D.; *Fats and Oils – Formulating and Processing for Applications*; Editora CRC Press, Florida, 2ª edição, Cap. 2, 2004.
- Oliveira, L. B.; *Biodiesel – Combustível Limpo para o Transporte Sustentável*; Rio de Janeiro, COOPE/UFRJ, 2001.
- Osaki, M.; Batalha, M. O.; *Produção de Biodiesel e Óleo Vegetal no Brasil: Realidade e Desafio*; XLVI Congresso da Sociedade Brasileira de Economia, Administração e Sociologia Rural – SOBER, Rio Branco/Acre, 2008.

- Parente, E. J. de S.; Santos Junior, J. N., Pereira, J. A. B.; Parente Junior, E. J. de S.; *Biodiesel: Uma Aventura Tecnológica num País Engraçado*, Fortaleza: Tecbio, 2003.
- Park, Y.; Leeu, D.; Kim, D.; Lee, J.; Lee, K.; *The Heterogeneous Catalyst System for the Continuous Conversion of Free Fatty Acids in Used Vegetable Oils for the Production of Biodiesel*; **Catalysis Today**, 131, 238-243, 2008.
- Pinto, A. C.; Guarieiro, L. L. N.; Rezende, M. J. C.; Ribeiro, N. M.; Torres, E. A.; Lopes, W. A.; Pereira, P. A. P.; de Andrade, J. B.; *Biodiesel: an Overview*; **Journal of the Brazilian Chemical Society**, vol. 16, nº 6B, novembro/dezembro 2005.
- Pires, M. M.; Alves, J. M.; Neto, J. A. A.; Almeida, C. M.; Sousa, G. S.; Cruz, R. S.; Monteiro, R.; Lopes, B. S.; Robra, S.; *Biodiesel de Mamona: uma Avaliação Econômica*; 1º Congresso Brasileiro de Mamona – Energia e Sustentabilidade, Campina Grande/PB, 2004.
- Plano Nacional de Agroenergia 2006/2011; Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento; Secretaria de Produção e Agroenergia; Embrapa Informação Tecnológica, Brasília, DF, 2ª edição revisada, 2006. Disponível em www.agricultura.gov.br/portal/page?_pageid=33,2864458&_dad=portal&_schema=portal. Acesso em abril de 2009.
- Ranganatham, S. V.; Narasimhan, S. L.; Muthukumar, K.; *An Overview of Enzymatic Production of Biodiesel*; **Bioresource Technology**, 99, 3975-3981, 2008.
- Rashid, U.; Anwar, F.; *Production of Biodiesel through Optimized Alkaline-Catalyzed Transesterification of Rapeseed Oil*; **Fuel**, 87, 265-273, 2008.
- Reda, S. Y.; Carneiro, P. I. B.; *Óleos e Gorduras: Aplicações e Implicações*; **Revista Analytica**, nº 27, fevereiro/março 2007.
- Reda, S. Y.; Costa, B.; Sossela, R.; *Determinação da Glicerina Livre em Amostras de Biodiesel Etílico por RMN de Hidrogênio;* **Revista Analytica**, nº 34, abril/maio 2008.
- Rodrigues, K. K.; *Biodiesel de Óleo de Peixe*; desenvolvido na disciplina Tecnologia Orgânica Experimental (EQO-595) ministrada pela Professora Cheila Gonçalves Mothé, Graduação em Engenharia Química, EQ/UFRJ, 2008.
- Ruppel, T.; Hall, G.; *Glicerina Livre e Total em Biodiesel B100 por Cromatografia a Gás;* **Revista Analytica**, nº 30, agosto/setembro 2007.
- Sant'anna, J. P.; *Biodiesel Alimenta Motor da Economia*; **Química e Derivados**. São Paulo, nº 414, abril de 2003.

- Santos Júnior, J. R.; Santos, J. A. V.; *Biodiesel – Parte 2*; Informativo CFQ, Ano XXXV, Brasília – DF, outubro/dezembro de 2007.
- Santos Júnior, J. R.; Santos, J. A. V.; *Obtenção do Glicerol do Co-produto de Produção do Biodiesel*; Informativo CFQ, Ano XXXVI, Brasília – DF, janeiro/março de 2008.
- Santos Júnior, J. R.; *Biodiesel*; Informativo CFQ, Ano XXXV, Brasília – DF, julho/setembro de 2007.
- Schramm, G.; Tradução e Adaptação: Mothé, C.G.; Correia, D.Z.; Petri, H.M.; Gonçalves, M., Carestiato, T.; *Reologia e Reometria: Fundamentos Teóricos e Práticos*; Artiliber Editora, São Paulo, 2ª edição, 2006.
- Schuchardt, U.; Sercheli, R.; Vargas, R. M.; *Transesterification of Vegetable Oils: a review*; **Journal of the Brazilian Chemical Society**, vol. 9, nº 1, p.199-210, São Paulo maio/junho 1998.
- Schwab, A. W.; Dykstra, G. J.; Selke, E.; Sorenson, S. C.; Pryde, E. H.; *Diesel fuel from thermal decomposition of soybean oil*; **Journal of the American Oil Chemists' Society**, vol. 65, nº 11, 1988.
- Serio, M. D.; Cozzolino, M.; Tesser, R.; Patrono, R.; Pinzar, F.; Bonelli, B.; Santacesaria, E.; *Vanadyl Phosphate Catalysts in Biodiesel Production*; **Applied Catalysis**, 320, 1-7, 2007.
- Sharma, Y. C.; Singh, B.; Upadhyay, S. N.; *Advancements in Development and Characterization of Biodiesel: A Review*; **Fuel**, 87, 2355–2373, 2008.Szybist, J. P.; Song, J.; Alam, M. Boehman, A. L.; *Biodiesel Combustion, Emissions and Emission Control*; **Fuel Processing Technology**, 88, 679-691, 2007.
- Slinn, M.; Kendall, K.; Mallon, C.; Andrews, J.; *Steam Reforming of Biodiesel By-product to Make Renewable Hydrogen*; **Bioresource Technology**, 99, 5851-5858, 2008.
- Soares, A. M. F. M. A.; *Comportamento Reológico de Suspensões Concentradas de Perclorato de Amônio em Polibutadieno Líquido Hidroxilado*; Rio de Janeiro, IMA/UFRJ, 1985.
- Souza, A. G.; Danta, H. J.; Silva, M. C. D.; Santos, I. M. G.; Fernandes Jr., V. J.; Sinfrônio, F. S. M.; Teixeira, L. S. G.; Novák, C. S.; *Thermal and Kinetic Evaluetion of Cotton Oil Biodiesel*; **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, Vol. 90, 945–949, 2007.

- Ting, W.; Huang, C.; Giridhar, N.; Wu, W.; *An Enzymatic/Acid-Catalyzed Hybrid Process for Biodiesel Production from Soybean Oil;* **Journal of the Chinese Institute of Chemical Engineering**, 39, p.203 – 210, 2008.
- Vianna, J. F.; Pires, D. X.; Viana, L. H.; *Processo Químico Industrial de Extração de Óleo de Soja: um Experimento de Química Geral*; **Química Nova**, vol. 22, nº 5, São Paulo, setembro/outubro 1999.
- Vicente, G.; Martínez, M.; Aracil, J.; Andrews, J.; *Integrated Biodiesel Production: a Comparison of Different Homogeneous Catalysts Systems*; **Bioresource Technology**, 92, 297-305, 2004.
- Wang, L.; He, H.; Xie, Z.; Yang, J.; Zhu, S.; *Transesterification of the Crude Oil of Rapeseed with NaOH in Supercritica land Subcritical Methanol*; **Fuel Processing Technology**, 88, 477–481, 2007.
- Wang, Y.; Ou, S.; Liu, P.; Xue, F.; Tang, S.; *Comparison of Two Different Processes to Synthesize Biodiesel by Waste Cooking Oil*; **Journal of Molecular Catalysis**, 252, 107-112, 2006.
- West, A. H.; Posarac, D.; Ellis, N.; *Assessment of Four Biodiesel Production Processes Using HYSYS.Plant*; **Bioresource Technology**, 99, 6587-6601, 2008.
- Xie, W.; Huang, X.; Li, L.; *Soybean Oil Methyl Esters Preparation Using NaX Zeolites Loaded with KOH as a Heterogeneous Catalyst*; **Bioresource Technology**, 98, 936–939, 2007.
- Zang, Y.; Dubé, M. A.; McLean, D. D.; Kates, M.; *Biodiesel Production from Waste Cooking Oil: 1. Process Design and Technological Assessment*; **Bioresource Technology**, *89*, 1-16, 2003.
- www.biodiesel.gov.br. Acesso em julho de 2008.
- www.biodiselbr.com. Acesso em agosto de 2008.
- www.rbb.ba.gov.br. Acesso em junho de 2008.
- www.mme.gov.br. Acesso em agosto de 2008.
- www.anp.gov.br. Acesso em agosto de 2009.
- www.usdabrazil.org.br. Acesso em março de 2009.
- www.mda.gov.br. Acesso em março de 2009.
- www.faespsenar.com.br. Acesso em março de 2009.
- www.feedfood.com.br. Acesso em junho de 2009.

ANEXO I – Valores do Calor Específico da Safira em Diferentes Temperaturas.

Temperatura (ºC)	K	Cp Safira (J/gºC)
- 183,15	90	0,0949
- 173,15	100	0,1261
- 163,15	110	0,1603
- 153,15	120	0,1968
- 143,15	130	0,2349
- 133,15	140	0,2739
- 123,15	150	0,3134
- 113,15	160	0,3526
- 103,15	170	0,3913
- 93,15	180	0,4291
- 83,15	190	0,4659
- 73,15	200	0,5014
- 63,15	210	0,5356
- 53,15	220	0,5684
- 43,15	230	0,5996
- 33,15	240	0,6294
- 23,15	250	0,6579
- 13,15	260	0,6848
- 3,15	270	0,7103
0,00	273,15	0,718
6,85	280	0,7343
16,85	290	0,7572
26,85	300	0,7788
36,85	310	0,7994
46,85	320	0,8188
56,85	330	0,8373
66,85	340	0,8548
76,85	350	0,8713
86,85	360	0,8871
96,85	370	0,902
106,85	380	0,9161
116,85	390	0,9296
126,85	400	0,9423
136,85	410	0,9545
146,85	420	0,966
156,85	430	0,977
166,85	440	0,9875
176,85	450	0,9975
186,85	460	1,007
196,85	470	1,0161
206,85	480	1,0247
216,85	490	1,033
226,85	500	1,0409
236,85	510	1,0484
246,85	520	1,0557
256,85	530	1,0627
266,85	540	1,0692
276,85	550	1,0756
286,85	560	1,0817
296,85	570	1,0876
306,85	580	1,0932
316,85	590	1,0987
326,85	600	1,1038
336,85	610	1,1089
346,85	620	1,1137
356,85	630	1,1183
366,85	640	1,1228
376,85	650	1,1271
386,85	660	1,1313
396,85	670	1,1353
406,85	680	1,1393
416,85	690	1,1431
426,85	700	1,1467
446,85	720	1,1538
466,85	740	1,1604
486,85	760	1,1667
506,85	780	1,1726
526,85	800	1,1783
546,85	820	1,1837
566,85	840	1,1888
586,85	860	1,1937
606,85	880	1,1985
626,85	900	1,203
646,85	920	1,2074
666,85	940	1,2117
686,85	960	1,2159
706,85	980	1,2198
726,85	1000	1,2237
746,85	1020	1,2275
766,85	1040	1,2312
786,85	1060	1,2348
806,85	1080	1,2383
826,85	1100	1,2417
846,85	1120	1,2451
866,85	1140	1,2484
886,85	1160	1,2516
906,85	1180	1,2548
926,85	1200	1,2578
976,85	1250	1,2653
1026,85	1300	1,2724
1076,85	1350	1,2792
1126,85	1400	1,2856
1176,85	1450	1,2917
1226,85	1500	1,2975
1276,85	1550	1,3028
1326,85	1600	1,3079
1376,85	1650	1,3128

Fonte: *TA Instruments*, 2008.