

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ  
CENTRO DE ENGENHARIAS E CIÊNCIAS EXATAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO “STRICTO SENSU” EM  
BIOENERGIA – NÍVEL MESTRADO

**TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE FRANGO EMPREGANDO  
DIFERENTES CATALISADORES**

**WILLIAN SECCO**

**TOLEDO – PR – BRASIL**

**Fevereiro de 2013**

**WILLIAN SECCO**

**TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE FRANGO EMPREGANDO  
DIFERENTES CATALISADORES**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Bioenergia em cumprimento parcial aos requisitos para obtenção do título de Mestre em Bioenergia, área de concentração em **Biocombustíveis**.

Orientador: Prof. Dr. Edson Antonio da Silva.

**TOLEDO – PR – BRASIL**

**Fevereiro de 2013**

Catálogo na Publicação elaborada pela Biblioteca Universitária  
UNIOESTE/Campus de Toledo.  
Bibliotecária: Marilene de Fátima Donadel - CRB – 9/924

Secco, Willian

S444t            Transesterificação do óleo de frango empregando diferentes catalisadores  
/                Willian Secco. -- Toledo, PR : [s. n.], 2013.  
                  xv, 85 f. : il. (algumas color.), figs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Edson Antonio da Silva  
Dissertação (Mestrado em Bioenergia) - Universidade Estadual do Oeste do  
Paraná. Campus de Toledo. Centro de Engenharias e Ciências Exatas. Programa  
de Pós-Graduação “Stricto sensu” em Bioenergia  
Inclui Bibliografia

1. Bioenergia – Dissertações 2. Biodiesel 3. Óleo de frango – Transesterificação 4.  
Catálise homogênea 5. Óleos animais como combustíveis 6. Fontes alternativas de energia  
I. Silva, Edson Antonio da, Orient. II. T

CDD 20. ed.    665.2

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ  
CENTRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIAS EXATAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM BIOENERGIA

Esta é a versão final da dissertação de Mestrado apresentada por WILLIAN SECCO  
a Comissão Julgadora do Curso de Mestrado em Bioenergia em 08 de fevereiro de  
2013

COMISSÃO JULGADORA



Prof. Dr Edson Antonio da Silva  
Orientador



Prof. Dr. Reinaldo Aparecido Bariccatti  
Membro



Prof.ª. Dr.ª Camila da Silva  
Membro

***A DEUS e à minha família.***

***Dedico!***

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus, pela luz, paz, e direção em minha vida!

Aos meus pais, Areni e Laria, pelo apoio e incentivo ao que eu buscava.

A Luana Marie, pela companhia em momentos de dificuldade, pela compreensão, pelo carinho, e pelo entendimento do que eu buscava.

Ao meu orientador, Professor Edson Antônio da Silva, por todas as dicas, incentivo nos momentos difíceis, pela paciência, pela disponibilidade, competência e imparcialidade.

A Professora Camila da Silva, pelo apoio prestado, pelas observações e sugestões bem acolhidas!

Ao Professor Reinaldo Baricatti, pelas importantes dicas e apoio prestado.

A UTFPR Campus Dois Vizinhos, pela oportunidade de realização de grande parte dos experimentos desse trabalho.

A UNIOESTE, pela acolhida e pela oportunidade de desenvolvimento deste trabalho.

Ao Programa de Pós-Graduação em Bioenergia da UNIOESTE.

Aos professores das IES que integram o Mestrado em Bioenergia por contribuírem com excelência e profissionalismo em minha formação.

Ao Departamento de Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá, pela oportunidade de realização das análises.

Aos colegas do Mestrado em Bioenergia, pelos momentos de companheirismo, troca e soma de conhecimento.

A todos que encontrei nos laboratórios por onde transitei, e que, de alguma forma, fizeram parte dos momentos dedicados a esta importante tarefa.

A empresa Folem, pela gentileza em fornecer o óleo de frango para a realização dos ensaios.

“Agrada-te do Senhor e Ele concederá  
o que deseja o teu coração”.  
(Salmos 37:4).

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO .....	1
1.1. OBJETIVOS .....	3
1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	3
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA .....	5
2.1. Um panorama sobre a Energia .....	5
2.1.1. Matriz energética mundial .....	5
2.1.2. Matriz energética nacional .....	6
2.1.3. Biomassa .....	8
2.1.4. Biocombustíveis .....	8
2.2. Biodiesel .....	10
2.2.1. Fontes de matéria-prima para produção de biodiesel .....	13
2.2.2. Fontes de gordura animal .....	15
2.2.3. Óleo de frango como fonte adicional de matéria-prima para biodiesel .....	16
2.3. Pré-Tratamento de óleos (Neutralização) .....	19
2.4. Processo de produção de biodiesel .....	20
2.4.1. A catálise heterogênea e outros processos catalíticos .....	20
2.4.2. Rota não catalítica .....	24
2.4.3. Catalisadores .....	24
2.5. Transesterificação .....	26
2.5.1. Variáveis/Fatores que influenciam a reação de transesterificação .....	29
2.6. O planejamento de experimentos .....	31
2.7. A Cinética da transesterificação .....	32
2.8. Produção de biodiesel a partir do óleo de frango .....	33
3. MATERIAIS E MÉTODOS .....	35
3.1. Materiais utilizados .....	35
3.2. Análises do óleo de frango .....	36
3.2.1. Composição química .....	36
3.2.2. Determinação do teor de acidez .....	37
3.2.3. Determinação do Índice de Iodo .....	38
3.2.4. Determinação do teor de água .....	39
3.2.5. Determinação do teor de cinzas .....	39

3.2.6. Viscosidade .....	39
3.2.7. Determinação da massa específica .....	40
3.3. Análises da qualidade dos ésteres .....	41
3.4. Tratamento do óleo (Neutralização descontínua) .....	41
3.5. O aparato experimental .....	42
3.6. Avaliação das condições experimentais .....	44
3.6.1. A seleção dos catalisadores para a produção de ésteres .....	44
3.6.2. Preparo dos catalisadores .....	44
3.6.3. Otimização da produção de ésteres metílicos por DCCR ( $2^3$ ) .....	44
3.7. Quantificação do teor de ésteres .....	46
3.8. A cinética da reação .....	47
3.8.1. Modelagem matemática .....	48
3.9. Lixiviação do catalisador .....	50
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	51
4.1. Resultados das análises dos óleos de frango (bruto e neutro) e alguns parâmetros dos ésteres obtidos .....	51
4.2. Resultados da escolha do catalisador .....	53
4.3. Resultado do Planejamento Experimental .....	54
4.3.1. Otimização das condições reacionais para o óleo bruto .....	56
4.3.2. Otimização das condições reacionais para o óleo neutro .....	60
4.3.3. Cinética de transesterificação do óleo bruto .....	65
4.4. Modelagem da cinética da reação de transesterificação para óleo de frango bruto empregando CaO .....	66
4.5. Resultados de alguns parâmetros físico-químicos avaliados.....	68
4.6. Lixiviação/Solubilidade do catalisador .....	71
5. CONCLUSÕES .....	72
5.1. Sugestões para trabalhos futuros .....	74
6. BIBLIOGRAFIA BÁSICA .....	75

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Oferta matriz energética mundial .....	6
Figura 2 – Matriz energética brasileira em 2010 .....	7
Figura 3 – Evolução dos biocombustíveis no Brasil .....	9
Figura 4 – Motivação dos principais produtores de biodiesel .....	11
Figura 5 – Matérias-primas para produção de biodiesel (Brasil) .....	14
Figura 6 – Produção anual de biodiesel (em m <sup>3</sup> ) por região, (2005 a 2011) ....	15
Figura 7 – Crescimento da produção de carnes .....	18
Figura 8 – Reação de transesterificação na produção de biodiesel .....	27
Figura 9 – Danos ao motor ocasionado pelo uso direto de óleo de girassol ...	28
Figura 10 – Etapas da reação de transesterificação .....	32
Figura 11 – Fluxograma de neutralização do óleo bruto de frango .....	41
Figura 12 – Processo de produção de ésteres (em bancada) .....	43
Figura 13 – Estimativa dos efeitos lineares e quadráticos das variáveis para o éster de óleo bruto .....	56
Figura 14 – Valores Observados x Valores Preditos (óleo bruto) .....	57
Figura 15 – Superfícies de respostas avaliando as variáveis analisadas e seus efeitos em função do teor de éster – óleo bruto.....	59
Figura 16 – Estimativa dos efeitos lineares e quadráticos das variáveis para o éster de óleo neutro .....	60
Figura 17 – Valores Observados x Valores Preditos (óleo neutro) .....	61
Figura 18 – Superfícies de respostas avaliando as variáveis analisadas e seus efeitos em função do teor de éster – óleo neutro.....	64
Figura 19 – Resultado da modelagem cinética para o óleo de frango bruto empregando CaO como catalisador na temperatura de 40 °C .....	66
Figura 20 – Resultado da previsão da modelagem cinética para o tempo de 3000 min. do óleo de frango bruto empregando CaO como catalisador .....	67

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Emissões de componentes emitidos da combustão de biodiesel ....	12
Tabela 2 – Principais matérias-primas nacionais e suas potencialidades .....	13
Tabela 3 – Principais produtores de carne de frango .....	16
Tabela 4 – Principais ácidos graxos no óleo de frango .....	19
Tabela 5 – Principais processos catalíticos empregados atualmente .....	21
Tabela 6 – Variáveis importantes nas reações de transesterificação .....	29
Tabela 7 – Variáveis e níveis avaliados no DCCR .....	46
Tabela 8 – Componentes participantes da reação de produção de biodiesel ...	48
Tabela 9 – Perfil dos principais AGL identificados no óleo (frango).....	51
Tabela 10 – Cálculo do peso molecular médio do óleo de frango .....	51
Tabela 11 – Resultados das análises físico-químicas dos óleos utilizados .....	52
Tabela 12 – Catalisadores selecionados e seus desempenhos .....	54
Tabela 13 – Matriz do planejamento e teores de ésteres obtidos .....	55
Tabela 14 – (ANOVA) para o modelo quadrático éster de óleo bruto .....	57
Tabela 15 – Coeficientes de regressão obtidos para éster de óleo bruto .....	58
Tabela 16 – (ANOVA) para o modelo quadrático do éster de óleo neutro .....	61
Tabela 17 – Coeficientes de regressão obtidos para éster de óleo neutro .....	62
Tabela 18 – Resultado da otimização cinética.....	65
Tabela 19 – Especificação da ANP para biodiesel (B100), e os respectivos parâmetros avaliados dos ésteres de óleos de frango.....	70

# **TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE FRANGO EMPREGANDO DIFERENTES CATALISADORES**

**AUTOR: WILLIAN SECCO**

**ORIENTADOR: PROF. DR. EDSON ANTÔNIO DA SILVA**

Dissertação de mestrado; Programa de Pós-Graduação em Bioenergia; Universidade Estadual do Oeste do Paraná; Rua da Faculdade, 645; CEP: 85903-000 – Toledo – PR, Brasil, defendida em 08 de Fevereiro de 2013.

## **RESUMO**

Os biocombustíveis tem assumido um papel cada vez mais importante diante dos impactos ambientais e econômicos causados pelos combustíveis fósseis. O biodiesel figura como um dos mais importantes biocombustíveis no atual cenário de ampliação de combustíveis renováveis na matriz energética. A transesterificação tem prevalecido como sendo o processo mais empregado pelas indústrias produtoras desse biocombustível. Além disso, o óleo de frango, resíduo da indústria frigorífica, tem boas condições de contribuir com a ampliação e diversificação da oferta de biodiesel em regiões naturalmente vocacionadas pelo desenvolvimento da indústria de abate de frango. Ademais, esse tipo de óleo não compete com a cadeia de alimentos. A reação do óleo de frango com álcoois de cadeia curta empregando catalisadores heterogêneos possibilitam largamente a redução de custos, pelo fato de que catalisadores heterogêneos podem ser reutilizados no processo de produção de biodiesel, e também pelo fato de o óleo de frango ser um resíduo de baixo valor agregado; o mesmo não ocorre com a catálise homogênea. Diante disso, o objetivo desse trabalho foi avaliar alguns catalisadores na produção de ésteres a partir do óleo de frango bruto e neutro. Foram avaliados os seguintes catalisadores: Amberlyst-15, Aberlite IR-120, KSF, ZnO, CaO e metanol como álcool reagente. As reações preliminares ocorreram a 60°C e 80°C, com 5% de catalisador em relação a massa de óleo, tempo de reação de 5 horas e razão molar álcool:óleo de 9:1. Nessas condições, o

catalisador que apresentou maiores conversões, em torno de 77% em ésteres nos ensaios preliminares, foi o óxido de cálcio (CaO). Foi realizado um pré-tratamento com o óleo de frango, visando melhorar suas propriedades, reduzindo sua acidez, e com isso, esboçou-se um comparativo de desempenho entre o óleo bruto e o óleo neutro. Tal comparativo permitiu a análise do efeito do emprego de catalisadores heterogêneos que prega o benefício do uso de óleos impuros nas reações de produção de biodiesel. Foram realizados novos testes com o catalisador CaO por meio de um planejamento experimental no qual foram avaliados 3 variáveis da reação de transesterificação: temperatura, razão molar álcool:óleo, e percentagem mássica de catalisador. As maiores conversões obtidas foram da ordem de 79,8% e 83% para os óleos bruto e neutro respectivamente, nas condições de 90°C de temperatura, razão molar álcool:óleo de 6:1 e 4% em massa de catalisador. Avaliou-se também a cinética da reação nas seguintes condições: temperaturas de 40°C, 60°C e 80°C, razão molar metanol:óleo de 9:1 e 4% em massa de catalisador; nos ensaios cinéticos foram obtidos conversões de até 94,11% de éster com tempo reacional de 24 horas. Os dados obtidos do melhor desempenho da cinética foram empregados para a avaliação da modelagem matemática.

**Palavras-chave:** Transesterificação, óleo de frango, catalisadores, heterogêneos.

# **TRANSESTERIFICATION OIL CHICKEN USING DIFFERENT CATALYSTS**

**AUTHOR: WILLIAN SECCO**

**ADVISOR: PROF. DR. EDSON ANTONIO DA SILVA**

Dissertation, Graduate Program in Bioenergy; State University of West Paraná; Street School, 645; Zip Code: 85903 – 000 – Toledo – PR, Brazil, held on February 8, 2013.

## **ABSTRACT**

The biofuel has been assuming an increasingly important role on the environmental and economic impacts caused by fossil fuels. The biodiesel represents one of the most important biofuel in the current scenery of the expanding renewable fuels, in the energy matrix. The transesterification has prevailed as the companies, which produce this biofuel, most used process. Furthermore, the chicken oil, offal of the slaughtering industry, has good position to contribute with the expansion and diversification of biodiesel, in regions naturally vocationated by the development of the chicken slaughter industry. Moreover, this kind of oil does not compete with the food chain. The reaction of the chicken oil with short-chains alcohols using heterogeneous catalyst allow greatly the cost-cutting, by the fact that heterogeneous catalyst can be reusable in the process of the production of the biodiesel, and also because the chicken oil is an offal of low added value; the same does not occur with the homogeneous catalyst. Given this, the aim of this work was to evaluate some catalysts in the production of esters from the crude and neutral chicken oil. The following catalysts were evaluated: Amberlyst-15, Aberlite IR-120, KSF, ZnO, CaO e methanol as alcohol reagent. The preliminary reactions occurred at 60°C e 80°C, with 5% of catalyst relative to the mass of oil, time of reaction of 5 hours and molar ratio alcohol:oil of 9:1. In this conditions, the catalyst which showed higher conversions, around 77% in esters in the preliminary tests, was the calcium oxide (CaO). A pretreatment was made with the chicken oil, with the aim of improve its properties, reducing its acidity, and with that, a

performance comparative outline was made between the crude oil and the neutral one. This comparison allowed the analysis of the use effect of heterogeneous catalysts that preaches the benefits of using impure oils in biodiesel production reactions. New tests were made with the catalyst CaO by an experimental design in which 3 variables of the transesterification reaction were evaluated: temperature, molar ratio alcohol:oil, and percentage by weight of catalyst. The highest conversions were obtained in the order of 79.8% and 83% for crude and neutral oil respectively, in the conditions of 90°C of temperature, molar ratio alcohol:oil of 6:1 and 4% in weight of catalyst. The kinetics of the reaction was also evaluated in the following conditions: temperatures of 40°C, 60°C and 80°C, methanol molar ratio: 9:1 oil and 4% by weight of catalyst; in the kinetics tests were obtained conversions of up to 94.11% ester with reaction time of 24 hours. The obtained data of the best performance of the kinetics were used for the evaluation of the mathematical modeling.

**Keywords:** Trans oil, chicken, catalysts, heterogeneous.

## 1. INTRODUÇÃO

O elevado consumo de energia, principalmente de fontes não renováveis, e agravados pela extração destas fontes numa escala superior a que são formadas, indica o eminente risco do desaparecimento num curto prazo dos combustíveis fósseis; além de agravar a dependência política e econômica por parte dos países industrializados, principais consumidores desses combustíveis, face aos países produtores de petróleo. É por essa razão que os países que dependem de grandes demandas energéticas tem buscado novas alternativas de fontes de energia (SANTOS, 2007).

Estudos tem sugerido que até 2015 deverá ocorrer um pico na extração de combustíveis de origem fóssil e, a partir desse momento, deverá cair sua disponibilidade até patamares de cerca de 35% em 2075. A demanda crescente pelo consumo, a baixa renovação das fontes e os problemas ambientais advindos do consumo exacerbado preocupam o mundo quanto ao uso do petróleo (DEMIRBAS, 2008).

A bioenergia surge atualmente como um intermediador entre a atual fase de predominância de combustíveis fósseis no sentido de reduzir drasticamente as emissões de gases de efeito estufa, ser renovável, e ter condições de atender as demandas. Nesse aspecto a bioenergia não é uma alternativa capaz de solucionar totalmente o problema energético, mas tem condições para substituir parcialmente os combustíveis fósseis nos meios de transporte (GOLDEMBERG; NIGRO; COELHO, 2008).

Por conta desse cenário, o Brasil introduziu em sua matriz energética em 2005, o biodiesel, tendo como objetivos iniciais uma participação de 2% de biodiesel ao diesel mineral (B2), e sua obrigatoriedade teve início a partir de 2008 (ANP, 2012).

A importância da produção de biodiesel para o Brasil e também para os demais países reside em grande parte na vantagem ambiental. O uso desse combustível em substituição ao diesel fóssil reduz significativamente as emissões de poluentes, atingindo 98% de redução de enxofre, 30% de aromáticos e 50% de material particulado e, no mínimo, 78% de gases do efeito estufa. Além disso, o biodiesel pode ser misturado ao diesel mineral em quaisquer proporções, e o

ganho ambiental está diretamente associado ao aumento da sua proporção nas misturas (SCOCCRARO, 2009).

Atualmente existem vários estudos relatando o uso de diferentes tipos de óleo de origem vegetal, animal, e demais materiais graxos para a produção de biodiesel. No Brasil as primeiras rotas exploradas e que já estão em funcionamento comercial foram o uso de óleos residuais de frituras e a esterificação de ácidos graxos. No entanto, existe uma grande discussão na sociedade sobre quais as matérias-primas disponíveis na produção de biodiesel, uma vez que algumas fontes podem direcionar a produção para oleaginosas de importante aplicação alimentícia. O Brasil e os Estados Unidos incentivam em larga escala a produção dos biocombustíveis, ao passo que países como Cuba e Venezuela são os grandes indagadores se o aumento da produção desses biocombustíveis não deslocaria a produção de áreas cultiváveis da produção de alimentos para a de energia; o que poderia aumentar os problemas sociais de fome e miséria na América Latina e outras regiões do planeta. Nesse sentido, um dos maiores desafios que os combustíveis renováveis enfrentam é a questão da disponibilidade de matérias-primas capazes de atender às expectativas dos programas energéticos sem impactar a produção de alimentos (SUAREZ *et al.*, 2009).

Se por um lado a indústria de biodiesel encontra um problema quanto a questão das oleaginosas competirem com a disponibilidade de áreas destinadas a produção de alimentos, de outro, ofertas de matéria-prima para a indústria da energia também podem advir de materiais graxos residuais, tanto de origem doméstica, quanto industrial. Dessa forma, surgem como alternativa adicional para a produção de biodiesel, as graxas e óleos, oriundos, principalmente do abate de gado, aves e suínos. Essas gorduras são vantajosas por representarem equilíbrio entre a produção de alimentos e energia, e apresentam, ainda, maior competitividade econômica na sua produção, uma vez que no Brasil sobram por ano, cerca de 500 mil toneladas de gorduras provenientes do abate de animais. Destaca-se que grande parte dessas gorduras não tem aplicação comercial, gerando um enorme volume de passivo ambiental para os frigoríficos que a produzem (SUAREZ *et al.*, 2009).

Segundo a UBA, União Brasileira de Avicultura (2011), o Brasil figura entre os maiores produtores mundiais de frango e o estado do Paraná o maior

responsável por essa potencialidade. Tendo em vista que os importadores da carne de frango, (principalmente os países da União Europeia, Ásia e outros), não mais adquirem carnes que foram produzidas tendo como fonte de alimentos subprodutos, (óleos, penas moídas, bicos e demais restos de carcaça de animais); acaba sobrando um considerável volume de óleo de frango residual da indústria produtora de carne de aves. Esse volume pode ter uma importante aplicação na indústria produtora de biodiesel.

Os catalisadores mais utilizados nas reações de transesterificação são os ácidos e bases minerais, enzimas e bases não-iônicas. Entretanto, a catálise homogênea ainda prevalece como a rota tecnológica mais comumente empregada pela indústria de biodiesel por possuir maior rapidez, eficiência e simplicidade em seu processo (RAMOS *et al.*, 2003).

A catálise heterogênea, por outro lado, apresenta-se como uma ótima alternativa, principalmente pelas vantagens econômicas, químicas e de processo. Ao contrário do que ocorre na catálise homogênea, a catálise heterogênea requer menos etapas, a separação da glicerina ocorre mais facilmente, além de gerar uma glicerina mais pura e menos contaminada (SOLDI, 2007).

## **1.1. OBJETIVOS**

O presente trabalho visa avaliar o efeito de alguns catalisadores sólidos por meio da reação de transesterificação metílica do óleo de frango.

## **1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

Para atingir o objetivo geral, foram propostos os seguintes objetivos específicos:

1. Avaliar e caracterizar o óleo de frango, bem como, os ésteres obtidos pela reação de transesterificação;
2. Verificar diferentes catalisadores heterogêneos que promovam a reação de transesterificação;

3. Estudar as variáveis reacionais a fim de encontrar as melhores condições para a transesterificação através de um planejamento experimental que avalie a influência da razão molar metanol:óleo, % mássica de catalisador e temperatura de reação;
4. Avaliar o efeito do pré-tratamento do óleo de frango na reação de transesterificação verificando se o óleo pré-tratado privilegia maiores conversões em ésteres;
5. Avaliar a cinética da reação de transesterificação e realizar a modelagem matemática da cinética da reação de produção de ésteres.

O desenvolvimento desta dissertação compreende os seguintes capítulos:

- CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO E OBJETIVOS
- CAPÍTULO 2 – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA
- CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS
- CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO
- CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES
- CAPÍTULO 6 – BIBLIOGRAFIA BÁSICA

## **2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA**

### **2.1. Um panorama sobre a Energia**

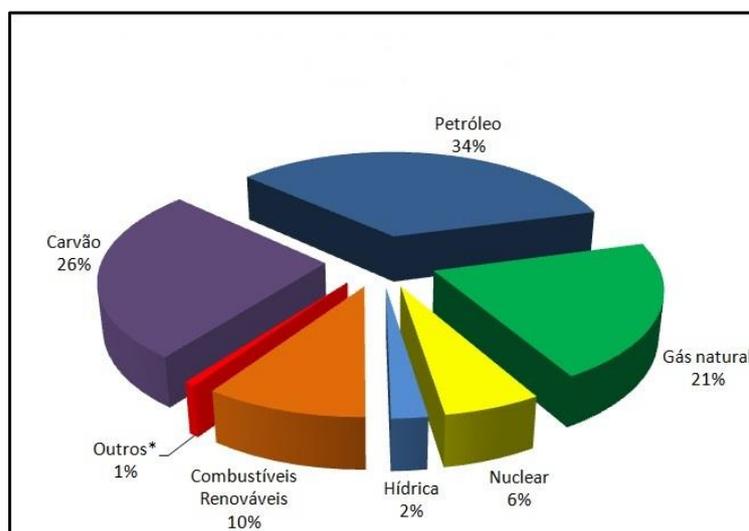
Antigamente as necessidades energéticas do homem primitivo eram relativamente pequenas, apenas para sua sobrevivência, dependendo basicamente de 2 mil quilocalorias (kcal) extraídas dos alimentos. Nessa época, cerca de 7 mil anos atrás, o homem dominava a energia oriunda de animais de tração, um cavalo substituía a força de oito homens. Com o aumento da população foi necessário aumentar a produtividade de alimentos através da melhoria da agricultura. Somente a partir do início da Idade Moderna (1400 d.C.), o homem passou a utilizar as quedas d'água e os ventos para moer trigo e realizar outras tarefas. A energia fóssil, também utilizada, porém com baixa intensidade: oriunda de carvão mineral tinha a função de aquecer ambientes e fornecer calor para as atividades de manufatura como a siderurgia. O petróleo, pouco conhecido, era utilizado para iluminação, quando o óleo de baleia se tornava escasso. Com a revolução industrial de 1875 surge a máquina a vapor e ampliaram-se as capacidades na indústria e nos transportes (GOLDEMBERG & LUCON, 2006).

A população cresceu, e ao mesmo tempo, o consumo de energia. Em meados do século XX, o homem aprimorou a máquina a vapor e criou os motores de combustão, diesel e gasolina, cuja fonte advém do petróleo. Alguns testes usando óleos vegetais nos motores à combustão também foram realizados, mas os derivados de petróleo eram mais competitivos, confiáveis, baratos, fáceis de estocar e transportar. Embora nesse período ainda tenham surgido os motores elétricos e a energia nuclear, o homem jamais rompeu suas relações de dependência com o petróleo. No início do século XXI o homem passou a consumir cerca de um milhão de vezes mais energia do que o homem primitivo (GOLDEMBERG & LUCON, 2006).

#### **2.1.1 Matriz energética mundial**

Dados da IEA (International Energy Agency, 2007), informam que em 2004 a oferta mundial de energia foi de aproximadamente 11 bilhões de toneladas de

petróleo (tep), ao passo que o consumo final de energia foi de cerca de 7,6 bilhões de tep's. Estimativas sugerem que esse valor deva subir cerca de 2% ao ano. Com essa previsão, dentro de aproximadamente 20 anos cerca de 30% do consumo total de energia será de fontes renováveis. A Figura 1 apresenta um panorama da oferta mundial de energia:



**Figura 1** – Oferta matriz energética mundial

Fonte: IEA, 2007.

O petróleo deverá permanecer como a principal fonte de energia no mundo, até o momento que ocorrer restrição de oferta, após o atingimento do pico da produção mundial, que deverá ocorrer em meados de 2035.

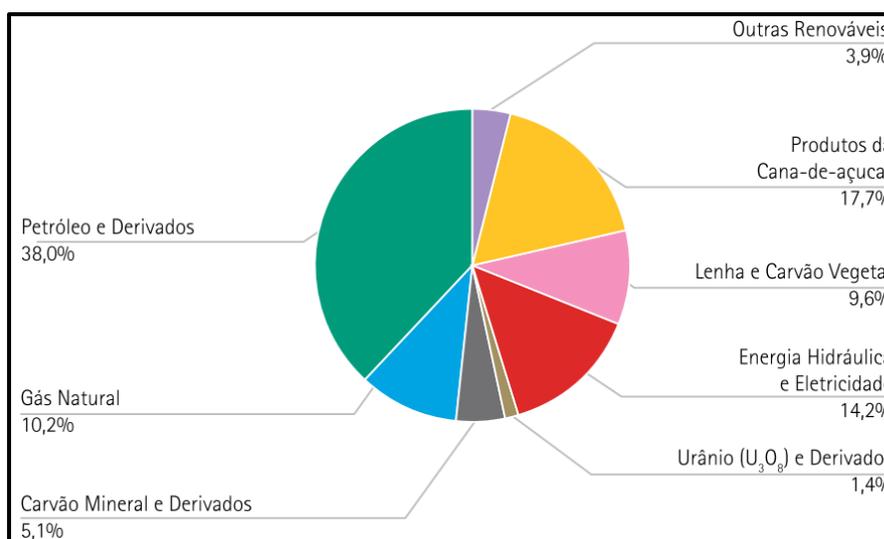
A biomassa renovável tradicional como a lenha, acabou perdendo sua liderança para as energias não-renováveis como carvão, petróleo e gás, sendo o uso da lenha praticamente reduzido às residências em regiões agrícolas.

Devido às discussões ambientais, a maioria dos países, em maior ou menor grau, vem promovendo iniciativas para a utilização de fontes de energias alternativas. Um grande diferencial para as energias renováveis mais desenvolvidas, é que esta pode ser utilizada em processos de alta eficiência por possuir a flexibilidade de suprir energéticos tanto para fins de energia elétrica quanto para a mobilidade no setor de transportes (CENBIO, 2012).

### 2.1.2. Matriz energética nacional

Como consequência da disponibilidade de petróleo no Brasil, ainda mais

recentemente com a descoberta do pré-sal, estima-se que com essa continuada política de investimentos em exploração e produção resultem na marca de 3 milhões de barris/dia em 2020. O consumo também deve permanecer a níveis vigorosos acompanhando o ritmo de crescimento da economia. Mesmo com esse consumo acentuado, espera-se que até 2030 ainda haja superávit no balanço de produção e consumo de petróleo; no entanto, o balanço produção e consumo desse derivado deverão sofrer alterações significativas em relação à situação atual (TOLMASQUIM, *et al.*, 2007).



**Figura 2** – Matriz energética brasileira em 2010.

Fonte: MME, 2011.

A Figura 2 apresenta a matriz energética brasileira em 2010. Estes dados mostraram que o Brasil possui uma matriz energética bem diversificada com destaque para as fontes renováveis que representam quase a metade da energia consumida. Nota-se que o Brasil é notoriamente mais competitivo em fontes renováveis de energia em relação a grande maioria dos países do globo (RODRIGUES, 2006).

O Brasil é ainda privilegiado por situar-se entre os trópicos de câncer e capricórnio, o que lhe confere intensa radiação solar durante grande parte do ano, favorecendo as práticas da agricultura e, por conseguinte, desenvolvimento da agroenergia. Não obstante, a vasta extensão territorial permite o uso das terras para o desenvolvimento de culturas energéticas e alimentares, sem que ocorra competição entre as mesmas (MAPA, 2006; QUINTELLA *et al.*, 2009).

### **2.1.3. Biomassa**

A luz solar convertida em energia química garante quase toda a vida animal e vegetal na terra. A biomassa merece uma análise mais aprofundada, pois, em médio prazo, oferece as alternativas mais adequadas aos combustíveis líquidos à base de petróleo para o setor de transportes. Entretanto, seu uso pode ter impactos negativos sobre a saúde pública e o meio ambiente, sendo inclusive, muitas vezes, associada de forma negativa por não ser considerada sustentável ou renovável, podendo causar degradação ou exaustão de recursos subjacentes ao longo do tempo (FAPESP, 2010).

Segundo estudo desenvolvido por GOLDEMBERG *et al.*, (2008), tecnologias modernas de biomassa podem ser aplicadas em pequena e grande escala: gaseificação, produção combinada de calor e eletricidade (cogeração), gás de aterro sanitário, recuperação de resíduos sólidos e/ou biocombustíveis para os transportes (etanol e biodiesel).

### **2.1.4. Biocombustíveis**

Segundo a Agência Nacional do Petróleo, os biocombustíveis advêm da biomassa renovável e podem substituir total ou parcialmente os principais combustíveis originários do petróleo e gás natural. Atualmente no Brasil os protagonistas dos biocombustíveis são o etanol (originado da cana-de-açúcar) e o biodiesel (de óleos vegetais ou gorduras animais).

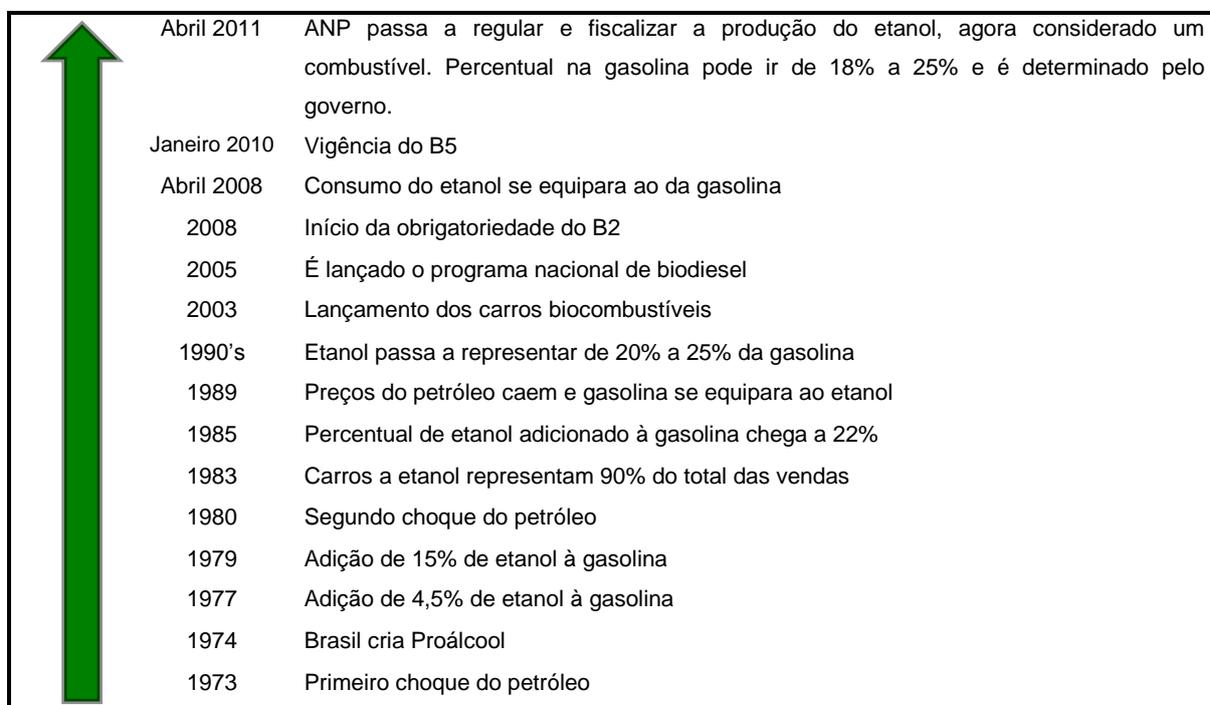
Os biocombustíveis passaram a representar maior importância principalmente pelos benefícios ambientais gerados; baixa emissão de CO<sub>2</sub>, combatendo o aquecimento global. Um considerável volume de CO<sub>2</sub> emitido por veículos movidos a álcool ou biodiesel é novamente absorvido pelas plantações de cana-de-açúcar e oleaginosas, mantendo o balanço de massa do gás carbônico favorável ao fazer uso desses biocombustíveis.

Ainda em termos de vantagens ambientais, pode-se destacar que a queima de biodiesel gera em média 48% menos CO; 47% menos material particulado, evitando com isso doenças pulmonares, e, 67% menos hidrocarbonetos (ANP, 2012).

Dada à importância ambiental e de saúde pública, outro fator absolutamente importante norteou o desenvolvimento do mercado de biocombustíveis: o fato de serem fontes renováveis, ou seja, podem recompor-se em um curto espaço de tempo, suportando a utilização sem restrições ou risco de esgotamento (Petrobras, 2007).

Considerando o setor de transportes rodoviários em nível mundial, quase 98% são dependentes de petróleo. Na União Europeia, esse setor responde por mais de 20% do total de emissões de gás carbônico. Por essa razão, a Europa passou a conduzir interesse na utilização de biocombustíveis (SANTOS, 2007).

O Brasil tem evoluído muito no setor de biocombustíveis, principalmente aos dois biocombustíveis produzidos em larga escala, (etanol e biodiesel). No entanto, muitos esforços serão necessários para que a matriz energética seja de fato eficiente, ecológica, e economicamente vantajosa. O esquema apresentado na Figura 3 mostra o perfil histórico do desenvolvimento desses combustíveis, principalmente após cada crise de petróleo. Nota-se que a indústria do álcool desenvolveu-se gradativamente, evidenciando claramente que o Brasil possui maturidade e vocação para indústria de biocombustíveis.



**Figura 3** – Evolução dos biocombustíveis no Brasil

Fonte: Adaptado de ANP, 2012.

## 2.2. Biodiesel

O biodiesel pode ser obtido quando óleos vegetais ou gordura animal reagem quimicamente com álcool anidro, ou com metanol produzindo ésteres. Esses ésteres se usados como combustível leva o nome de biodiesel. O biodiesel é derivado de fontes naturais e renováveis. Suas principais fontes são os vegetais oleaginosos como girassol, soja, dendê, castanha, buriti, amendoim, mamona, algodão entre outros vegetais. Também pode ser obtido de óleos já utilizado em frituras e gordura animal (HINRICHS & KLEINBACH, 2003).

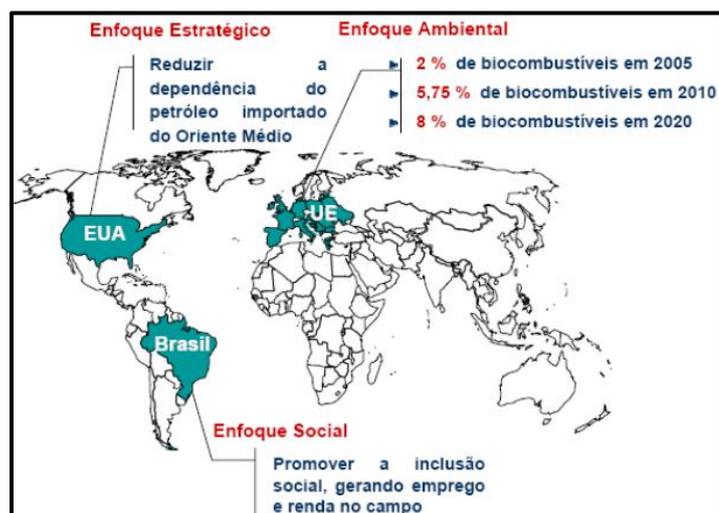
Pela lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005, o biodiesel pode ser definido como qualquer combustível renovável que ofereça vantagens socioambientais ao ser utilizado total ou parcialmente para substituir o diesel de petróleo, em motores de combustão interna (ciclo Diesel). Com a abrangência desta definição, já foi considerado biodiesel: a) óleos vegetais in natura; b) misturas binárias óleo/diesel e ésteres/diesel; c) microemulsões; d) hidrocarbonetos derivados da pirólise de biomassa vegetal como o bagaço de cana; e) óleos vegetais craqueados; e também, f) misturas ternárias álcool/diesel/co-solventes.

Entretanto, essa definição deve ser mais específica, menos abrangente e mais cautelosa. Nesse sentido o único tipo de biodiesel regulamentado no Brasil corresponde aos ésteres alquílicos de óleos vegetais ou gordura animal, obtidos por uma reação chamada transesterificação. Outro modo de se obter esse produto é pela esterificação, que pode englobar o uso de ácidos graxos como matéria-prima. A compatibilidade dos ésteres alquílicos, de origem metílica ou etílica, dependendo do álcool empregado na produção, com o diesel tradicional, caracteriza o biodiesel como uma excelente alternativa, desde que usados em misturas do tipo B2, B5 ou B20, sem a necessidade de modificação nos motores (RAMOS, 2006).

Em janeiro de 2010, o diesel comercializado no Brasil passou a conter 5% de biodiesel. A elevação do percentual de adição de biodiesel ao diesel revela o sucesso e a tradição brasileira em produção de biocombustíveis (ANP, 2012).

O (PNPB) Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel, criado em 2004 pelo Governo Federal, objetiva o desenvolvimento de forma sustentável tanto tecnicamente como economicamente, da produção de biodiesel com enfoque na agricultura familiar (enfoque social). Este foi e ainda é um dos

principais motivos do investimento governamental para a criação da indústria de biodiesel no Brasil. Tal apoio ocasiona a inclusão social, garante a diversificação e ampliação de culturas agroenergéticas reduzindo o preço das matérias-primas (MDA, 2012). A Figura 4 apresenta os principais enfoques que motivaram o desenvolvimento da indústria de biodiesel nos EUA, União Europeia e também no Brasil:



**Figura 4** – Motivação dos principais produtores de biodiesel

Fonte: CASTELLANELLI, 2008.

Segundo HINRICHS & KLEINBACH (2003), o biodiesel possui notórios benefícios técnicos, ambientais, econômicos entre outros, dentre eles:

- Não contém enxofre;
- Não contém substâncias aromáticas;
- Alto índice de cetano – média de 55;
- Ponto de fulgor acima de 1.400°C;
- Aumento no teor de Lubricidade;
- Não tóxico;
- Biodegradável;
- Promove a redução da emissão de gases tóxicos e de efeito estufa;
- Altamente competitivo frente a outras alternativas para redução de poluição;
- Complementa novas tecnologias para redução da emissão de gases;
- Rendimento como combustível similar e até superior ao diesel;
- Não requer nova estrutura de distribuição e venda;
- Não é necessária nenhuma conversão de motores;

- Não altera o torque e nem o consumo;
- Melhora significativamente a lubrificação do motor e da bomba de injeção;
- Melhora as condições anti-explosão e incêndio;
- A mistura é estável, portanto não se separa em fases;
- Os ésteres tanto etílicos como metílicos podem ser armazenados em tanques similares ao diesel, não são tóxicos e não formam misturas explosivas com o ar;
- Redução na emissão de materiais particulados (fuligem, fumaça preta);
- As culturas de oleaginosas absorvem o CO<sub>2</sub> enquanto crescem, não gerando aumento nas emissões (sequestro de carbono);
- Desenvolve e favorece o surgimento de novos mercados;
- Agrega valor às matérias-primas (culturas de oleaginosas e cana-de-açúcar);
- Aquece o mercado de plantas e equipamentos;
- Gera emprego e renda além de fixar o homem no campo.
- Reduz as importações de petróleo e diesel refinado;
- Melhoria na balança comercial e desenvolve as economias regionais.

A Tabela 1 apresenta um comparativo dos gases emitidos oriundos da combustão do biodiesel B100 e B20. Nota-se uma significativa redução dos componentes emitidos à medida que se aumenta o teor de biodiesel. Entretanto, há acréscimo no teor de NO<sub>x</sub> emitido. Estudos revelam que é possível reduzir de (35% a 85%) as emissões de NO<sub>x</sub>, bem como, diminuir a capacidade dos fumos injetando simultaneamente biodiesel e etanol; (SANTOS, 2007).

**Tabela 1** – Emissões de componentes emitidos da combustão de biodiesel

<b>Componente emitido</b>	<b>B100</b>	<b>B20</b>
Total de hidrocarbonetos não queimados	-67%	-20%
CO	-48%	-12%
CO <sub>2</sub>	-79%	-16%
Partículas sólidas	-47%	-12%
NO <sub>x</sub>	+10%	+2%
SO <sub>x</sub>	-100%	-20%
Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HPAs)	-80%	-13%
HPAs nitrados	-90%	-50%

### 2.2.1. Fontes de matéria-prima para produção de biodiesel

A rigor qualquer vegetal oleaginoso pode ser empregado para produzir biodiesel. Destaca-se aqui que os ácidos dos triacilgliceróis naturais, quali e quantitativamente, transferem parte de suas características para o biodiesel formado. Entretanto, determinados óleos detêm qualidades e nichos tão específicos que certamente não são utilizados na indústria produtora de biodiesel; caso dos óleos de oliva e milho. Até o presente momento prevaleceram, em volume consumido, os óleos de soja (EUA e Brasil), de canola ou colza (Europa), e de palma ou dendê (Ásia), como as principais matérias-primas eleitas para a produção de biodiesel. Tal fato relaciona-se diretamente com o potencial produtivo que estas oleaginosas alcançaram em suas respectivas áreas geográficas (FONTANA, 2009).

A Tabela 2 aponta as principais oleaginosas produzidas no Brasil e suas potencialidades no que diz respeito ao teor de óleo por fonte de matéria-prima.

**Tabela 2** – Principais matérias-primas nacionais e suas potencialidades.

Espécie	Produtividade (t/ha)	Porcentagem de óleo	Rendimento (t óleo/ha)
Algodão	0,86 a 1,4	15	0,1 a 0,2
Amendoim	1,5 a 2	40 a 43	0,6 a 0,8
Dendê	15 a 25	20	3 a 6
Girassol	1,5 a 2	28 a 48	0,5 a 0,9
Mamona	0,5 a 1,5	43 a 45	0,5 a 0,9
Pinhão manso	2 a 12	50 a 52	1 a 6
Soja	2 a 3	17	0,2 a 0,4

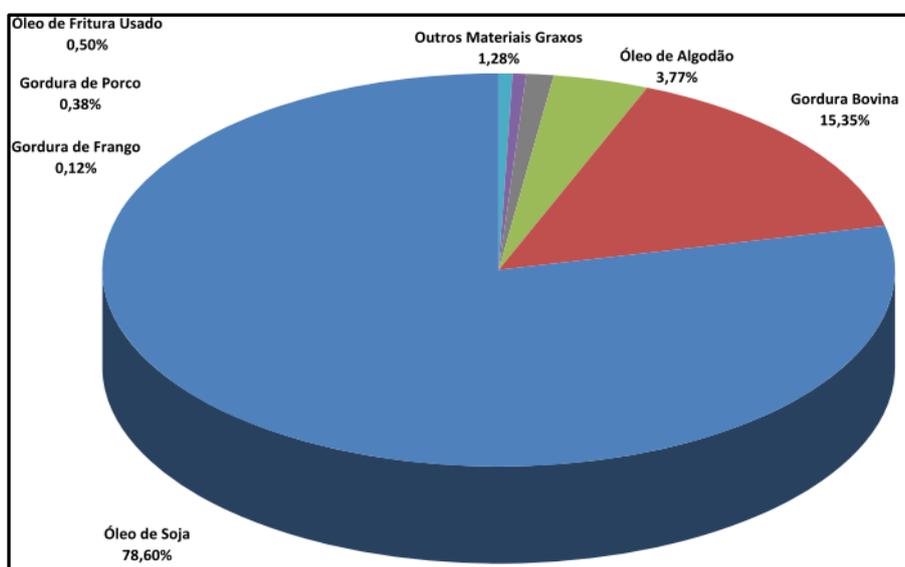
Fonte: ENCARNAÇÃO, (2008).

Observa-se que o pinhão manso e o dendê apresentam considerável rendimento por hectare. A mamona e o pinhão manso têm boas condições de desenvolvimento em regiões pouco férteis e de clima desfavorável às culturas alimentares. Por essa razão são oleaginosas que se desenvolvem bem nas regiões do sudeste, centro-oeste e nordeste do Brasil (ENCARNAÇÃO, 2008).

Entretanto, deve-se analisar criteriosamente os pressupostos elencados pelo governo brasileiro no que se refere às oleaginosas alternativas para a

produção de biocombustíveis. A mamona, por exemplo, largamente incentivada para participar como fonte de matéria-prima no mercado energético, sobretudo pelos incentivos promovidos pelo PNPB com foco no subsídio a agricultura familiar, acabou resultando em um biodiesel com elevado teor de viscosidade. Não obstante, a mamona possui um preço bastante atrativo para ser comercializado na indústria de química fina (cosméticos e farmacêuticos), além de lubrificante entre outros (ENCARNAÇÃO, 2008; ABRAMAVAY, 2009).

A Figura 5 apresenta as principais matérias-primas utilizadas atualmente para a produção de biodiesel no Brasil. Nota-se que existe uma predominância de óleo de soja e gordura bovina, apesar de que a soja não apresenta o maior rendimento óleo/ha.



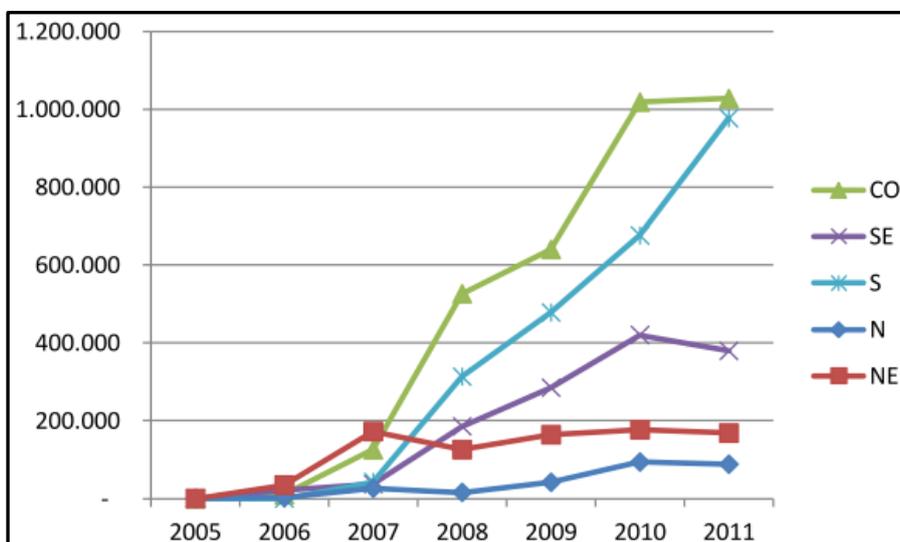
**FIGURA 5** – Matérias-primas para produção de biodiesel (Brasil)

Fonte: ANP, 2012.

Segundo DALL'AGNOL (2010), os principais motivos para o uso do óleo de soja na produção de biodiesel, são os seguintes:

- É Produzido também o farelo, que vale mais do que o óleo;
- A cadeia produtiva é bem estruturada: (antes e depois);
- Existe muita tecnologia disponível; e tradição;
- Existe um mercado bem estruturado, é fácil de vender e com bons preços;
- É o único óleo com produção em escala;
- O óleo é bom para o setor alimentício e para a produção de biodiesel.

A Figura 6 apresenta a produção anual de biodiesel (em m<sup>3</sup>) por região, entre o período de 2005 a 2011. A região Centro Oeste (CO) foi a que mais gerou volumes de biodiesel no período, precedidos pelo Sul (S), Sudeste (SE), Nordeste (NE) e Norte (N), respectivamente.



**Figura 6** – Produção anual de biodiesel (em m<sup>3</sup>) por região, (2005 a 2011).

Fonte: CARVALHO, (2012); elaborado a partir de ANP, (2012).

Em 2011 a produção de biodiesel no Brasil foi de pouco mais de 2,6 milhões de m<sup>3</sup>, com quase 81,5% deste total tendo o óleo de soja como fonte; 13,39% a gordura animal, principalmente o sebo bovino, pouco menos de 3% advindo do óleo de algodão e somente 0,06% oriundos dos óleos de dendê, girassol, e amendoim. Isso tem se repetido desde 2008, quando a ANP passou a publicar boletins mensais com as estatísticas sobre a produção de biodiesel (CARVALHO, 2012).

### 2.2.2. Fontes de gordura animal

O sebo bovino lidera a disponibilidade deste tipo de matéria-prima para produção de biodiesel. O rebanho bovino brasileiro está estimado em 200 milhões de cabeças. Além do sebo bovino apresentam-se como alternativa adicional de oferta lipídica para a indústria de biodiesel o toucinho suíno, a gordura de frango, além das fontes marinhas (sardinhas, atum e outras). Entretanto, deve-se

observar que a grande maioria dessas matérias-primas possui elevado teor de ácidos graxos livres, (>5%), os quais podem gerar uma quantidade extra de coprodutos, os sabões, requerendo processos produtivos adequados para evitar a formação de produtos indesejáveis (FONTANA, 2009).

### 2.2.3. Óleo de frango como fonte adicional de matéria-prima para biodiesel

O óleo de frango pode ser disponibilizado para a produção de biodiesel principalmente pela alta produtividade gerada pela indústria frigorífica e conseqüentemente baixo custo (BONOMETO, 2009).

Estudo desenvolvido por Gomes (2005), sobre as potencialidades de produção de biodiesel no Oeste do Paraná, revelou ser possível produzir 73.959,13 kg/dia de biodiesel ou 19.524.209,00 kg/ano. Essa potencialidade poderia abastecer o total de máquinas agrícolas da região oeste do Paraná com B30, ou então um terço dessa quantidade com B100.

Dados sobre a produtividade de frango revelam que os estados do sul do país lideram no ranking de abates de frango, sendo o Paraná o maior produtor com 27,77%, precedidos por Santa Catarina com 18,59%, e Rio Grande do Sul com 16,23% (ABEF, 2010). A Tabela 3 expõe os maiores produtores mundiais de carne de frango. Tal análise permite avaliar a dimensão da disponibilidade de óleo de frango que pode ser empregada pela indústria de biocombustíveis.

**Tabela 3** – Principais produtores de carne de frango.

<b>CARNE DE FRANGO (em milhões de toneladas)</b>			
<b>MAIORES PRODUTORES MUNDIAIS 2011 e 2012 (2012: Previsão)</b>			
<b>País Produtor</b>	<b>2011</b>	<b>2012</b>	<b>% do total (2012)</b>
EUA	16,694	16,401	20,0%
China	13,200	13,730	16,7%
Brasil	12,863	13,250	16,1%
EU-27	9,420	9,600	11,7%

Fonte: Adaptado de ABEF, (2012).

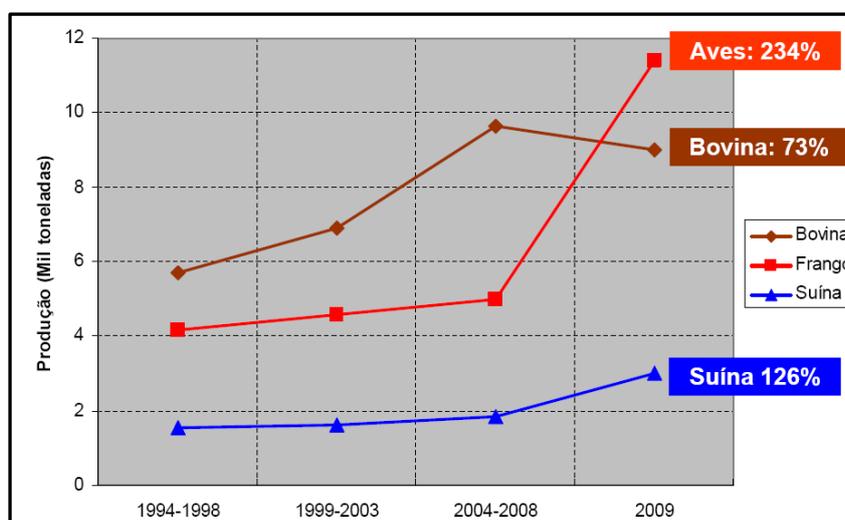
No estado do Paraná, a empresa Big Frango, com abate médio de 500 mil aves/dia e com meta para 1 milhão de aves/dia, após cinco anos de pesquisas e estudos, passou a produzir combustível próprio para sua frota de 180 veículos com motor a diesel. Até então, o biodiesel produzido era misturado na proporção de 50%, mas de acordo com novas metas a intenção é atingir os 100% de biodiesel para uso na frota cativa. Em 2008, ano que a empresa iniciou as atividades de produção, a capacidade de produção de biodiesel situava-se na faixa de 40.000 litros/dia, cerca de 12 milhões de litros/ano (NETO, 2012).

A oferta e o consumo de carne de frango têm sofrido alterações nos últimos anos. Atualmente, um volume grande de frango é comercializado em corte e não mais o animal inteiro. Isso tem gerado um aumento dos resíduos das carcaças resultantes da sua produção. A pele e a gordura da região abdominal tem contribuído com esse considerável aumento. Esse resíduo gorduroso apresenta-se como excelente alternativa para a indústria minimizando impactos ambientais e solucionando problemas energéticos. As gorduras animais, muitas vezes classificadas como sebos, apresentam-se no estado sólido à temperatura ambiente, por possuírem elevada quantidade de ácidos graxos saturados. Uma interessante exceção é a gordura de frango, também designada como óleo de frango, pois a maior quantidade de sua composição se apresenta no estado líquido (GOMES, 2004).

Segundo Rodrigues (2006), o peso médio de uma carcaça de frango gira em torno de 2,4 kg. Podem existir diferentes rendimentos de gordura abdominal, de acordo com a origem do animal, variando de 1% a 1,8% o teor de gordura na carcaça. A produção brasileira de frango em 2004 foi de 8,5 milhões de toneladas; pela análise destes dados constata-se que a disponibilidade de gordura abdominal pode variar de 85.000 ton a 153.000 ton.

Adaptando esses números para a produção prevista para o ano de 2012, cujos dados são apresentados na Tabela 3, a produção deve chegar a 13,250 milhões de toneladas de frango, gerando uma disponibilidade de gordura de frango da ordem de 132.000 ton a 238.500 ton. Isso considerando apenas a gordura gerada na região abdominal do frango; se considerar as demais partes do frango, como a região próxima a cloaca, amplia-se ainda mais a disponibilidade desse óleo. Tal indicativo acentua a importância desse material demonstrando a excelente alternativa que o mesmo pode significar para a produção de biodiesel.

A Figura 7 apresenta o acentuado desenvolvimento na produção de carnes de aves a partir de meados de 2004 até recentemente:



**Figura 7** – Crescimento da produção de carnes.

Fonte: DALL'AGNOL, (2010).

O aproveitamento do óleo de frango na produção de biodiesel tem vários benefícios, dentre eles:

- Disponibilizar uma matéria-prima de baixo custo, uma vez que o custo da produção de biodiesel é diretamente impactado pelo óleo ou gordura empregado, sendo este fator, responsável por cerca de 80% a 87% do preço final do biodiesel; nesse aspecto, portanto, o biodiesel de óleo de frango é mais vantajoso e competitivo do que aqueles produzidos com o emprego de oleaginosas;
- Diminuir a contaminação de solos e rios, ainda ocasionada por alguns frigoríficos;
- Diminuir e/ou eliminar a disponibilidade desse óleo nas dietas animais, contribuindo com a qualidade das rações, uma vez que a utilização de resíduos de origem animal está sendo banido das fontes produtoras;
- Ampliar e diversificar as fontes de matéria-prima para a produção de biodiesel;
- Reduzir as críticas no que se refere à expansão agrícola para a produção de biocombustíveis (CUNHA, 2008; GOMES, 2004; RODRIGUES *et al.* 2006).

O levantamento do perfil de um óleo e/ou gordura em termos de seus principais constituintes em ácidos graxos é de fundamental importância para a produção de biodiesel, uma vez que a partir desta informação pode-se calcular a massa molar média. Nos óleos de soja e frango há predominância de ácidos graxos insaturados, o que explica seu estado físico predominante (líquido); ao contrário do que ocorre com o sebo bovino (sólido) onde há predominância de ácidos graxos saturados, conforme apresentado na Tabela 4, (CUNHA, 2008).

**Tabela 4** – Principais ácidos graxos no óleo de frango.

<b>Componente</b>	<b>Composição (%)</b>
C16:0 (Palmítico)	23,20
C16:1 (Palmitoléico)	6,07
C18:0 (Estearico)	6,31
C18:1 (Oléico)	39,75
C18:2 (Linoléico)	22,07

Fonte: Adaptado de CUNHA, (2008).

### **2.3. Pré-Tratamento de óleos (Neutralização)**

A adição de solução de álcalis, como exemplo, hidróxido de sódio, ou às vezes carbonato de sódio, elimina do óleo os ácidos graxos livres e outros componentes definidos como “impuros” ou “impróprios”, tais como: (proteínas, ácidos oxidados, produtos de decomposição de glicerídeos); tal processo é acompanhado por branqueamento parcial do óleo (MORETTO e FETT, 1998).

A neutralização ocorre pelo contato entre o óleo e a solução alcalina. Devido a imiscibilidade entre estes dois componentes, formam-se emulsões. Dois métodos prevalecem na neutralização: um mais antigo, (o descontínuo), e um mais moderno, (contínuo). Não obstante, existem dois modos de aplicação de solução alcalina: a adição da solução de hidróxido de sódio ao óleo, (método mais usado); e a adição do óleo à solução aquosa de hidróxido de sódio (método contínuo chamado “Zenith”). De acordo com a quantidade de ácidos livres no óleo bruto, são aplicadas diferentes concentrações da solução aquosa de álcali, mais

apropriada para cada tipo de situação. Atualmente o processo descontínuo encontra-se restrito às fábricas de pequeno porte (MORETTO e FETT, 1998).

Quando se trata do processo de transesterificação para a produção de biodiesel, sobretudo quando se utiliza catálise básica, considera-se essencial que a matéria-prima esteja isenta de contaminantes que possam gerar produtos saponificáveis. Dessa forma, recomenda-se a realização de pré-tratamento para a diminuição da acidez (ENCARNAÇÃO, 2008).

## **2.4. Processo de produção de biodiesel**

### **2.4.1. A catálise heterogênea e outros processos catalíticos**

DABDOUB & BRONZEL (2009) apontaram algumas características que os catalisadores heterogêneos devem apresentar para que sejam economicamente competitivos, dentre elas:

- É necessário que este catalisador seja muito eficiente à temperaturas abaixo de 120 °C e no máximo a 2 a 3 kg/cm<sup>2</sup> de pressão;
- O catalisador deverá realizar de preferência a transesterificação de TGs, DGs, MGs e a esterificação de AGLs, simultaneamente, possibilitando o uso de qualquer matéria lipídica sem a necessidade de refino ou pré-tratamento;
- O catalisador deve ser tolerante à presença de água e AGLs;
- Deve atuar em temperaturas moderadas e de preferência à pressão atmosférica;
- O catalisador deverá ser 100% insolúvel no meio reacional, atuando de forma 100% heterogênea, para facilitar a sua remoção e a purificação, tanto da fase glicerínica quanto do biodiesel;
- O catalisador deverá ser reutilizável mantendo a sua atividade e possibilitando o seu reuso ou recuperação por reativação;
- Apresentar alta eficiência e atividade;

- Não deverá promover reações paralelas que resultem na formação de sabões ou outras substâncias, que não sejam os monoalquil ésteres e a glicerina;
- Não ter a sua atividade catalítica diminuída para poder ser reutilizado;
- De preferência ser produto de fácil obtenção comercial;
- Não apresentar barreiras econômicas intransponíveis;
- Deve promover reações rápidas permitindo sua utilização em regime contínuo.

Os principais métodos catalíticos empregados, elencados com suas principais vantagens e desvantagens são apresentados na Tabela 5. Esses métodos são os atualmente mais empregados nos processos produtivos e também os que mais têm sido investigados na produção de biodiesel.

**Tabela 5** – Principais processos catalíticos empregados atualmente.

<b>Tipo de Catalisador</b>	<b>Vantagens</b>	<b>Desvantagens</b>
<b>Catalisadores Homogêneos Básicos</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Velocidades de reação altas – 4000 vezes maiores que as reações de transesterificação catalisadas por bases;</li> <li>• Reação pode ocorrer em condições reacionais mais brandas com menor consumo energético;</li> <li>• Catalisadores como NaOH e KOH são relativamente baratos e podem ser facilmente encontrados;</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Muito sensíveis à presença de ácidos graxos livres, de forma que óleos e gorduras devem apresentar acidez máxima de 2%;</li> <li>• Promovem a formação de sabões pela reação com estes ácidos graxos livres;</li> <li>• A formação de grandes quantidades de sabões diminuem o rendimento causando problemas na etapa de purificação, gerando grandes quantidades de água residual;</li> </ul>

<p><b>Catalisadores heterogêneos básicos</b></p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Proporcionam velocidades de reação relativamente maiores que catalisadores ácidos;</li> <li>• Reação pode ocorrer em condições reacionais mais brandas com menor consumo energético;</li> <li>• O catalisador pode ser facilmente separado da mistura reacional ao término da reação;</li> <li>• Grande possibilidade de reuso e regeneração do catalisador;</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Possibilidade de envenenamento do catalisador quando exposto ao ar;</li> <li>• Apresenta sensibilidade à presença de ácidos graxos livres devido à sua basicidade;</li> <li>• A lixiviação de sítios ativos do catalisador podem resultar na contaminação do produto;</li> </ul>
<p><b>Catalisadores homogêneos ácidos</b></p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Sua ação independente do teor de ácidos graxos livres presentes no meio reacional;</li> <li>• Preferencialmente utilizado para catálise de óleos residuais ácidos;</li> <li>• As reações de esterificação e transesterificação podem ocorrer simultaneamente;</li> <li>• Reação pode ocorrer em condições reacionais mais brandas com menor consumo energético;</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Velocidades de reação muito lentas;</li> <li>• Catalisadores tipicamente corrosivos;</li> <li>• Há grande dificuldade de separação do catalisador ao término da reação;</li> </ul>
<p><b>Catalisadores heterogêneos ácidos</b></p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Sua ação independente do teor de ácidos graxos</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Os processos de síntese geralmente apresentam elevados</li> </ul>

	<p>livres presentes no meio reacional;</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Preferencialmente utilizado para catálise de óleos residuais ácidos;</li> <li>• As reações de esterificação e transesterificação podem ocorrer simultaneamente;</li> <li>• O catalisador pode ser facilmente separado ao término da reação;</li> <li>• Grande possibilidade de reuso e regeneração do catalisador;</li> <li>• Apresentam menor grau de corrosão que catalisadores homogêneos ácidos;</li> </ul>	<p>custos;</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Geralmente exigem o emprego de elevadas temperaturas e razões molares álcool:óleo, bem como longos tempos de reação;</li> <li>• A lixiviação de sítios ativos do catalisador podem resultar na contaminação do produto;</li> </ul>
<p><b>Catalisadores Enzimáticos</b></p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• As reações de transesterificação podem ser conduzidas a temperaturas tão baixas quanto às praticadas nas reações via catálise homogênea em meio alcalino;</li> <li>• O catalisador pode ser facilmente removido ao término da reação;</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Velocidades de reação muito lentas;</li> <li>• Elevados custos;</li> <li>• Metanol pode desativar as enzimas;</li> </ul>

Fonte: DOMINGOS, (2010).

### 2.4.2. Rota não catalítica

Com o intuito de desenvolver um processo de metanólise de óleos sem o uso de catalisador, Saka e Kusdiana, citado por SANTOS, (2007), avaliaram a produção de biodiesel em metanol supercrítico. Com temperatura de 350 °C e tempo de 4 minutos em metanol foi suficiente para converter óleo de semente de colza em ésteres metílicos com conversões de até 98% em ésteres. Os ésteres produzidos em metanol supercrítico foram os mesmos obtidos em catálise alcalina, mas com uma maior taxa de conversão. As análises cinéticas das reações demonstraram que a conversão em ésteres metílicos foi bastante rápida em condições supercríticas. As melhores condições foram a 350°C e relação molar de 42:1 entre metanol e óleo (SANTOS, 2007).

Outra investigação, realizada por Silva *et al.*, (2007), na faixa de temperatura de 200 até 350 °C e 7-20 MPa de pressão, com indicativo de melhores resultados nas condições mais severas em torno de 350 °C de temperatura e pressão de 20 MPa e razão molar metanol:óleo de 40:1 obtiveram cerca de 80% de conversão de ésteres etílicos em apenas 15 minutos de reação.

### 2.4.3. Catalisadores

Nesta secção são apresentados os principais catalisadores que têm sido investigados nos estudos de processos catalíticos para conversão de triglicerídeos em éster.

ZANETTE (2010) empregando diversos catalisadores heterogêneos nas reações de transesterificação e em condições reacionais com razão molar óleo:metanol de 1:12, 5 % (m/m) de catalisador, 160 °C e 6 horas de reação, para os melhores resultados e ambos os catalisadores; obteve conversões de 60% para a resina Amberlyst-15 e em torno de 70% para a argila KSF.

Outro trabalho que avaliou a argila KSF como catalisador heterogêneo na produção de ésteres metílicos do óleo de palma foi desenvolvido por KANSEDO *et al.* (2009), obtendo rendimentos de até 79,6% em éster em condições severas de temperatura 190 °C, tempo de reação de 3 horas, razão molar metano:óleo 8:1 e 3% em massa de catalisador.

A empresa Rohm & Haas Co., tem desenvolvido resinas Amberlyst (resinas de poliestireno-ácido sulfônico), essa resina é trocadora de íons reticulada e com estrutura macroporosa. Tal resina ampliou o campo de aplicação de resinas sendo também apropriado como catalisador heterogêneo (JEFFERU *et al.*, 1992).

Diversos óxidos têm sido avaliados como catalisadores heterogêneos na produção de biodiesel. Além dos óxidos mistos de cálcio e de outros metais alcalinos, ou alcalino-terrosos, óxidos como os de estanho/zinco adsorvidos em alumina  $(Al_2O_3)_x(SnO)_y(ZnO)_z$ , ou óxidos de vanádio ( $V_2O_5/VO/VOOH$ ) também têm se mostrado ativos e eficientes fornecendo biodiesel em elevados rendimentos (DABDOUB & BRONZEL, 2009).

Dentre os catalisadores sólidos básicos que mais se destacam para a produção de biodiesel, estão os óxidos de metais alcalinos, sobretudo o óxido de cálcio, que tem chamado bastante atenção pela basicidade elevada, pouca solubilidade em metanol e poder ser obtido a baixo custo por possuir como fonte de obtenção o calcário e o hidróxido de cálcio (ZABETI *et al.*, 2009).

KOUZU *et al.*, (2008) observaram que CaO obtido a partir de calcinação do calcário em pó, em  $CaCO_3$  a  $900^\circ C$  por 1,5 h em fluxo de gás hélio se mostrou um eficiente catalisador para transesterificação de óleo de soja refinado. O rendimento da reação atingiu em torno de 93% de teor de éster após 1 h de reação à temperatura de refluxo de metanol mediante emprego de uma razão molar metanol:óleo de 12:1. Entretanto, o produto final da reação apresentou-se com teor de 3.065 ppm de cálcio valor muito acima dos estabelecidos para os padrões nacionais e internacionais que definem as especificações de qualidade do biodiesel (ANP 7, teor máximo de Ca é 5 ppm).

A atividade catalítica do metóxido de cálcio foi investigada em reações de metanólise do óleo de soja. As melhores condições de estudo foram observadas nas condições metanol:óleo de 1:1 e 2% de catalisador a  $65^\circ C$  por 2 h. Nestas condições, foi observada conversão total dos triacilgliceróis em monoésteres metílicos (LIU *et al.*, 2008).

Ainda segundo LIU *et al.*, (2008) os diferentes métodos empregados na obtenção de CaO e a resposta destes nos teores de éster parecem depender de como esses sólidos foram preparados para a reação. Quando em tempo reacional de 3 h a  $65^\circ C$  com massa de catalisador de 8% e razão molar álcool óleo de 12:1 foram obtidos rendimentos em torno de 95% empregando CaO na metanólise do

óleo de soja. Segundo os autores, o desempenho do CaO manteve-se constante e regular ao longo de dez ciclos consecutivos de reação, sem perdas significativas de rendimento.

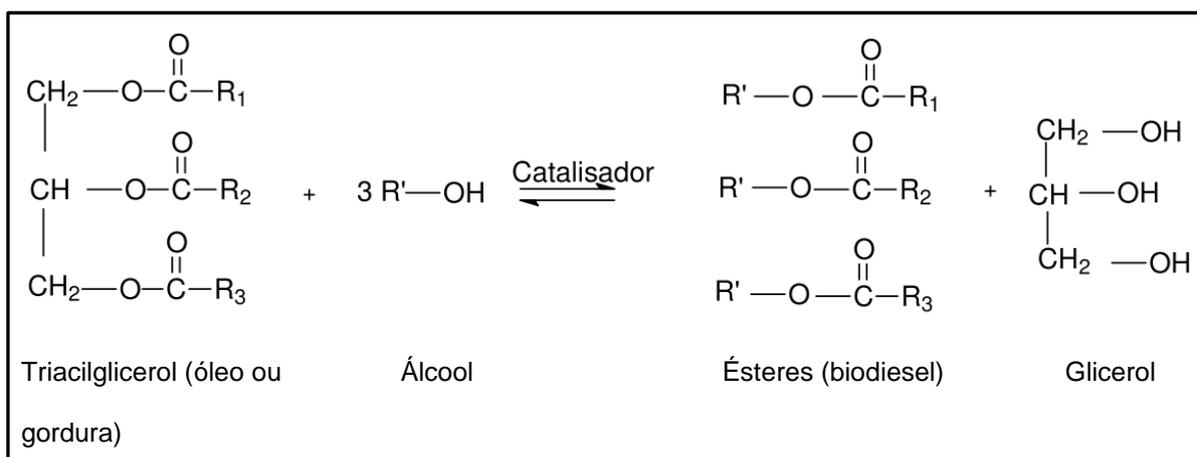
NAKATANI *et al.*, citado por DABDOUB & BRONZEL, (2009) utilizaram o CaO originado da calcinação do  $\text{CaCO}_3$  a 700 °C para a metanólise do óleo de soja. Os rendimentos em monoésteres atingiram a ordem de 99%, utilizando 20% de catalisador e razão molar 6:1 de metanol:óleo por 4 h e temperatura reacional de 65 °C.

Ainda em fase incipiente de desenvolvimento a catálise heterogênea precisa ser analisada com bastante critério. Muitos catalisadores sólidos básicos têm apresentado excelentes atividades catalíticas. No entanto, é preciso estudar se o mecanismo desenvolvido nessa catálise é heterogêneo ou não, determinando se são 100% insolúveis no meio reacional. É possível afirmar com acentuada precisão, que alguns, perdem atividade por lixiviação, possivelmente por apresentarem algum grau de solubilidade no álcool ou na glicerina, ou ainda na mistura reacional como um todo. Se isso ocorre, paralelamente a catálise heterogênea, está ocorrendo catálise homogênea. Outra preocupação seria quanto aos resíduos catalíticos que poderão surgir tanto no biodiesel como na glicerina. Em termos de aplicação industrial isso deve ser rigorosa e criteriosamente resolvido. Com raríssima exceção a grande maioria dos artigos científicos não abordam sobre a remoção desses catalisadores residuais lixiviados (DABDOUB & BRONZEL, 2009).

## 2.5. Transesterificação

Atualmente a transesterificação é a rota química mais utilizada na produção de biodiesel. Na reação química, um mol de triacilglicerol reage com três mols de álcool. Na grande maioria das rotas produtivas o álcool utilizado é preferencialmente o metanol; mas pode ocorrer também com o etanol, em presença de catalisador, podendo ser empregado a catálise homogênea, heterogênea, ou enzimática (RAMOS, 2011).

A transesterificação pode ser considerada a melhor escolha frente as outras alternativas, pelo fato de que esse processo é relativamente simples. (SCHUCHARDT *et al.*, 1998).



**Figura 8** – Reação de transesterificação na produção de biodiesel.

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

A alcoólise, como também é conhecida a transesterificação, tem demonstrado maior efetividade reacional com álcoois de baixa massa molecular, (metanol, etanol, propanol, butanol e álcool amílico). Entretanto, os álcoois mais tradicionalmente empregados são o metanol e etanol; e, entre estes dois, o metanol, (principalmente pela disponibilidade e baixo custo), tem levado vantagem e sido utilizado pela grande maioria dos países que produzem biodiesel. O metanol desfruta de algumas propriedades físicas e químicas como (boa polaridade, álcool de cadeia mais curta, o que o torna um reagente de maior mobilidade cinética com o triacilglicerol e dissolve com facilidade o catalisador básico) (MA & HANNA, 1999).

A produção de biodiesel leva a formação de um importante coproduto: a glicerina. Para que a separação da glicerina e do biodiesel ocorra mais facilmente, emprega-se um álcool que facilite essa separação, por isso o metanol leva vantagem em relação ao etanol pois a mesma reação empregando o etanol é mais difícil, pois carece um álcool anidro, bem como um óleo de baixa umidade para efetivar a separação do glicerol (SCHUCHARDT *et al.*, 1998).

A indústria do álcool etílico tem apresentado um acentuado desenvolvimento no Brasil; principalmente pela disponibilidade de terras agricultáveis e tradição na produção de álcool e açúcar. Nesse sentido, o Brasil desfruta de um grande potencial de produção de biodiesel usando etanol, embora os estudos e pesquisas com o desenvolvimento dessa rota ainda não deslançaram e não prevalecem sobre o da rota metílica (ABRAMAVAY, 2009).

Um importante motivo para a conversão dos óleos vegetais e gorduras animais em alquil ésteres refere-se ao fato de que estes possuem viscosidade cinemática próxima daquela apresentada pelo petrodiesel. Essa diferença de característica entre os ésteres e seus respectivos óleos que os originaram permite a utilização em motores sem que haja a necessidade de qualquer alteração e/ou adaptação. Entretanto, utilizar óleos vegetais não transesterificados ocasiona uma série de problemas como a ocorrência de depósitos em várias partes do motor (KNOTHE, 2006).

Segundo estudo desenvolvido por MAZIERO (2006), o emprego de óleo bruto de girassol como combustível em um motor MWM 223-3, injeção direta, ocasiona os seguintes problemas:

- a) perda da potência em relação ao uso do óleo diesel (7% menor);
- b) acúmulo de carvão nos bicos injetores, pistões e cabeçote;
- c) deterioração do óleo lubrificante;
- d) danos ao motor com pouquíssimo tempo de uso (63 horas).

A Figura 9 ilustra alguns dos principais danos ocasionados em alguns componentes do motor após o uso direto de óleo de girassol como combustível:



**Figura 9** – Danos ao motor ocasionado pelo uso direto de óleo de girassol.

Fonte: MAZIERO *et al.*, (2006).

Os óleos vegetais puros, quando empregados nos motores, apresentam os seguintes inconvenientes (RAMOS *et al.*, 2003; ÁVILA, 2010; MAZIERO, 2006):

- alta viscosidade;
- facilidade de oxidação;
- formação de resíduos na câmara de combustão;
- necessidade de pré-aquecimentos;
- alto índice de odor;
- ausência de volatilidade;
- redução na potência do motor;
- aumento do consumo;
- dificuldade de partida a frio;
- características amplamente variantes com o tipo de vegetal oleaginoso.

O processo de transesterificação empregando a catálise alcalina homogênea é o método mais tradicionalmente empregado e de maior domínio por parte das indústrias produtoras de biodiesel. No entanto, é conveniente destacar que também existem outros processos de produção de biodiesel, entre eles: microemulsão; craqueamento (pirólise); esterificação e hidroesterificação.

### 2.5.1. Variáveis/Fatores que influenciam a reação de transesterificação

São diversos os fatores que influenciam a reação de transesterificação. Esses fatores referem-se ao do tipo de matéria-prima empregada no processo, tipo de catalisador, razão molar álcool:óleo, tempo de reação, temperatura adotada, e até mesmo, a intensidade da agitação do meio reacional. Na Tabela 6 são apresentadas essas variáveis e discutidos os efeitos que elas podem provocar na reação de transesterificação.

**Tabela 6** – Variáveis importantes nas reações de transesterificação.

Variável	Efeito/Importância
Acidez e umidade das matérias-primas	Acidez elevada geralmente provoca a formação de sabões, principalmente quando a catálise é alcalina. Daí surge a razão de empregar materiais com baixo índice de acidez (preferencialmente abaixo de 1%) em processos de catálise

---

		alcalina principalmente. A umidade também contribui negativamente com o rendimento da reação; razão pela qual muitos processos empregam o preparo da matéria-prima realizando aquecimento prévio para diminuir o teor de água.
Tipo e concentração do catalisador	e do	Atualmente uma das variáveis mais importantes a serem estudadas e desenvolvidas no processo da transesterificação; sobretudo pelo fato de que novos processos, mais eficientes, econômicos e mais conexos com o que prega os princípios da química verde, tem acentuado o desenvolvimento de catalisadores heterogêneos e enzimáticos.
Razão molar álcool:óleo e o tipo do álcool	e o	Partindo do pressuposto de que essa reação necessita de 3 mols de álcool para cada 1 mol de triacilglicerol e é reversível, conclui-se que o excesso de álcool irá favorecer o deslocamento da reação no sentido dos produtos. Entretanto, como a reação não depende apenas dessa variável o excesso de álcool, em alguns casos, retarda a conversão de ésteres. Outro fator que muito se discute é quanto à natureza do álcool a ser empregado (metanol ou etanol). Atualmente predomina a rota metálica, mas por questões de disponibilidade, (principalmente no Brasil), e outras questões como a ambiental, apregoa-se que o desenvolvimento etílico seria a mais vantajosa.
Tempo de reação		Essa variável é imprescindível, principalmente para a avaliação da cinética da reação. O tempo é um fator que impacta diretamente no rendimento. Esse fator torna-se ainda mais importante quando se emprega a catálise heterogênea.
Temperatura de reação	de	Como o grau de agitação molecular é estritamente dependente da temperatura aplicada no processo, esta, torna-se também uma das variáveis que podem exercer efeitos pronunciados nas reações de produção de biodiesel.

---

---

Intensidade de Considerando a pouca miscibilidade álcool/triglicerídeo e ao agitação no meio fato de que a miscibilidade depende de fatores termodinâmicos reacional como temperatura, pressão e concentração; esse conjunto de fatores trará melhores resultados se o contato entre as substâncias participantes da reação for de fato vigoroso.

---

Fonte: Adaptado de DOMINGOS, (2010); LEÃO, (2009); ZANETTE, (2010).

## 2.6. O planejamento de experimentos

Visando fazer uso de uma ferramenta que propicie uma redução significativa ao número de ensaios realizados na bancada de laboratório, otimizando os processos, surge como ferramenta para essa premissa a análise estatística para o planejamento de experimentos (BARROS NETO *et al.*, 2007).

O desenvolvimento científico de processos físicos e químicos depende de um grande número de variáveis. A finalidade do planejamento de experimentos é determinar e quantificar a influência das variáveis analisadas sobre as respostas que se deseja obter (RODRIGUES, 2005).

Nos planejamentos experimentais onde as variáveis são exploradas em 2 níveis, é comum codificá-los usando os sinais (+) e (-). A atribuição desses sinais aos níveis superiores ou inferiores é feita de forma arbitrária e não interfere na realização dos experimentos ou interpretação dos resultados, além de permitir esquematizar o planejamento na forma de matriz de planejamento. Os efeitos obtidos em cada um dos experimentos avaliados são, posteriormente, utilizados para gerar informações a respeito das tendências de cada fator estudado. Os efeitos são definidos como a mudança ocorrida na resposta quando move-se do nível baixo (-) para o nível mais alto (+) (BARROS NETO *et al.*, 2007).

Dentre os delineamentos padrões, o Delineamento Composto Central (DCC) é considerado um delineamento ótimo, o qual requer poucos ensaios para sua realização. Ele possui características interessantes para a busca do ponto que dê a melhor resposta, que consiste em: um número menor de tratamentos em relação aos fatoriais completos e pode ser realizado sequencialmente, de forma a caminhar no sentido da otimização do sistema (RODRIGUES e IEMMA, 2005).

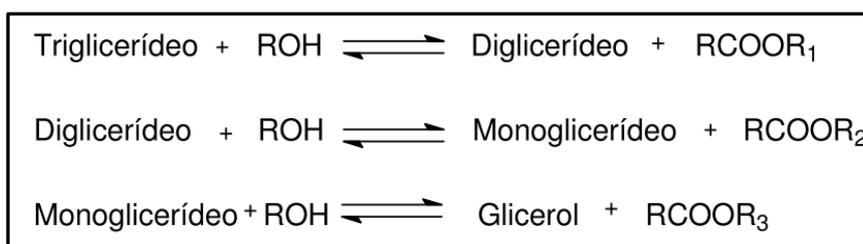
A metodologia de superfície de resposta é essencialmente um conjunto de técnicas estatísticas usadas em pesquisas, com a finalidade de determinar as melhores condições e dar maior conhecimento sobre a natureza de certos fenômenos. A MSR vem sendo estudado por estatísticos desde 1970, sendo utilizado na etapa de otimização propriamente dita. Sua aplicação permite selecionar a combinação de níveis ótimos na obtenção da melhor resposta para uma dada situação. Então, usando a metodologia, é possível aproximar um modelo empírico a uma relação (inicialmente desconhecida ou conhecida) entre os fatores e as respostas do processo (SILVA, 2005).

## 2.7. A Cinética da transesterificação

A rota tecnológica predominante na produção de biodiesel é a da catálise homogênea, principalmente devido à cinética, (maior rapidez), simplicidade e eficiência (RAMOS *et al.*, 2003).

Com o objetivo de elucidar e ampliar o leque de opções em rotas catalíticas e devido aos benefícios assinalados pela rota heterogênea, considera-se de fundamental importância avaliar a cinética da reação de transesterificação pela rota heterogênea.

A reação de transesterificação processa-se basicamente em 3 etapas e estas são todas reversíveis, conforme apresentado na Figura 10. Inicialmente é produzido um diglicerídeo a partir do triglicerídeo. A segunda etapa compreende a produção de um monoglicerídeo partindo do diglicerídeo formado na primeira etapa e, finalmente, esse monoglicerídeo reage originando mais um éster e glicerina (MEHER *et al.*, 2006).



**Figura 10** – Etapas da reação de transesterificação.

Fonte: MEHER *et al.*, (2006).

Estudos cinéticos da metanólise do óleo de girassol empregando o óxido de cálcio (CaO) como catalisador foram realizados por VELJKOVIC *et al.*, (2009). Os autores propuseram um modelo simples de pseudo-primeira ordem para o mecanismo cinético da reação.

ZANETTE (2010) elaborou estudo sobre a transesterificação do óleo de pinhão manso empregando catalisadores heterogêneos avaliando a cinética da reação; obtendo rendimentos de até 70% em ésteres.

## **2.8. Produção de biodiesel a partir do óleo de frango**

A disponibilidade residual deste óleo e o desenvolvimento da indústria de biodiesel tem despertado interesse de pesquisadores. Existem alguns trabalhos na literatura que avaliaram a produção de ésteres a partir do óleo de frango.

A produção de biodiesel com matérias-primas de baixo custo tais como gorduras animais, podem representar uma interessante viabilidade econômica. Uma das gorduras de origem animal de baixo custo é a gordura de frango, removida do abate e separada de penas, vísceras, sangue e outros materiais. No entanto, este óleo frequentemente contém quantidades significativas de ácidos graxos livres, o que pode levar a formação de sabões; sendo recomendado para esses casos, o abaixamento da acidez para níveis desejados, (abaixo de 1%), utilizando um catalisador ácido antes da transesterificação. ALPTEKIN e CANAKCI (2010) avaliaram o efeito da esterificação seguida por transesterificação. Utilizaram óleo de frango como matéria-prima contendo 13,45% de AGL. Prepararam a reação com 20% de ácido sulfúrico, razão molar metanol:óleo de 40:1 e tempo de reação de 80 minutos a 60 °C através do processo de esterificação. Após isso, a reação de transesterificação foi empregada e os resultados apresentaram um rendimento em éster metílico de 87,4%.

MOREIRA (2009) avaliou a transesterificação básica com (NaOH) e rota metílica, utilizando óleo de frango, testando a influência de vários parâmetros como concentração de catalisador, razão molar metanol:óleo, tempo e temperatura de reação. As melhores condições encontradas foram 1% de

catalisador, 6:1 para a razão molar álcool:óleo e transesterificação a 30 °C durante 90 minutos. O autor concluiu que é possível a produção de biodiesel empregando esse óleo destacando o fato de que essa reação ocorreu à baixa temperatura.

A revisão da literatura demonstrou que existem várias pesquisas na busca de novos catalisadores e diferentes matérias-primas para a produção de biodiesel.

Os frigoríficos de aves geram grande quantidade de óleos e gorduras. Este resíduo tem baixo valor agregado, portanto, seu uso na produção de biodiesel pode ser vantajosa do ponto de vista econômico e ambiental.

A revisão da literatura também mostrou que existem vários catalisadores com potencial para serem utilizados na produção de biodiesel. Particularmente para o óleo de frango foram encontrados trabalhos que avaliaram a esterificação empregando o ácido sulfúrico como catalisador e o hidróxido de sódio como catalisador em reações de transesterificação deste óleo.

Desta forma, este trabalho tem como objetivo principal avaliar um total de 7 catalisadores sólidos, dentre eles: as resinas Amberlyst-15 e Amberlite-IR-120; argilas KSF e Bentonita Milbond-TX; e os óxidos CaO,  $O_2V_5$  e ZnO com a finalidade de produzir ésteres metílicos pela reação de transesterificação do óleo de frango.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

A seguir serão apresentados os materiais utilizados nos experimentos, bem como, as metodologias empregadas para a produção dos ésteres (biodiesel). Também são apresentadas as metodologias das análises realizadas com a finalidade de caracterizar a matéria-prima empregada, (óleo de frango), além dos ésteres obtidos. Não obstante, apresenta-se neste capítulo a descrição de como foi realizado o planejamento de experimentos e a modelagem da cinética da reação de transesterificação.

#### 3.1. Materiais utilizados

Para execução dos experimentos utilizou-se os seguintes equipamentos e instrumentos de medidas:

- Balanças analítica e semi-analítica;
- Mufla;
- Estufa;
- Papel filtro;
- Reator – (balão de três bocas de 500 mL);
- Condensador;
- Chapa de aquecimento com agitação;
- Recipiente, (banho de óleo);
- Densímetro, picnômetro, termômetro e viscosímetro;
- Utensílios e vidrarias diversas como béqueres, erlenmeyers, buretas, espátulas, balões volumétricos, funis de separação, mangueiras, etc.

Dentre alguns dos compostos químicos usados nas análises:

- Solução alcoólica de fenolftaleína;
- Soluções de NaOH em diversas concentrações;
- Álcool metílico 99,9%, (Sigma-Aldrich);
- Etanol 95%, (Merck);
- Éter etílico, (Merck);

- N-heptano 99,5 %, (Vetec);
- Heptadecanoato de metila 99%, (Sigma-Aldrich);
- Demais reagentes e soluções para o desenvolvimento deste trabalho.

Catalisadores testados:

- Resina Amberlyst® 15, (Sigma-Aldrich);
- Resina Amberlite® IR-120, (Sigma-Aldrich);
- Argilas KSF, (Sigma-Aldrich);
- Argila Milbond-TX, (Pfizer);
- Óxidos: ZnO, CaO e  $O_5V_2$ , (Vetec).

Para a produção de biodiesel a matéria-prima utilizada foi o óleo de frango, produto resultante dos tecidos adiposos das aves. O gordura das aves é extraída por prensagem ou solvente após cocção, centrifugada e filtrada. Esse óleo foi fornecido pela Folem – Indústria e Comércio LTDA, empresa do ramo de nutrição animal que produz farinha e óleo, situada na cidade de Enéas Marques/PR.

### **3.2. Análises do óleo de frango**

A caracterização inicial da matéria-prima para a produção de biodiesel faz-se necessária uma vez que as propriedades químicas e físicas do óleo fornecem informações fundamentais sobre a qualidade da matéria-prima que se irá trabalhar. É a partir desses dados que se tem uma breve noção no grau de dificuldade que deverá ser transposto para se obter elevados teores de ésteres (biodiesel).

#### **3.2.1. Composição química**

O objetivo inicial foi levantar a composição química do óleo de frango, qualitativamente e quantitativamente, conhecendo o teor de ácidos graxos majoritários presentes no referido óleo.

A análise foi feita pela derivatização da amostra do óleo de frango em seus respectivos metil ésteres e analisadas em cromatógrafo a gás. Para esta análise foi utilizado um cromatógrafo Varian, CP-3800, com (DIC) detector de ionização de chama, contendo coluna específica de separação de ácidos graxos BP – X70 – SGE de 30 m x 0,25 mm. O gás hélio foi utilizado como gás de arraste em uma razão split de 1:10. A temperatura inicial da coluna foi de 140 °C com aquecimento até 250 °C com taxa de 5 °C/min e temperatura do detector de 220 °C e de 260 °C do injetor.

Os constituintes do óleo analisado foram identificados através da comparação dos tempos de retenção na coluna com os tempos de retenção de uma amostra padrão, e o padrão utilizado foi um FAME Mix (fatty acid methyl Ester), este padrão contém 37 diferentes ésteres metílicos, incluindo os ésteres contidos no óleo (VISENTAINER & FRANCO, 2006).

### 3.2.2. Determinação do teor de acidez

A determinação da acidez pode fornecer um dado importante na avaliação do estado de conservação do óleo. O método é aplicável a óleos brutos e refinados, vegetais e animais, e gorduras animais. Os métodos que avaliam a acidez titulável resumem-se em titular, com soluções de álcali-padrão.

Para determinar o índice de acidez pesou-se 2 g da amostra homogeneizada colocando-a em um frasco Erlenmeyer. Adicionou-se 50 mL de uma mistura neutralizada de álcool etílico e éter (mistura 1:1) de indicador utilizou-se a fenolftaleína. Titulou-se com agitação constante utilizando solução padrão de KOH, de concentração 0,1 N até que ocorreu mudança de coloração para rosa claro, por um período de tempo de 15 segundos. O índice de acidez, em alguns casos chamado de (valor ácido, VA) foi então calculado pela seguinte equação:

$$V.A. = \frac{56,1 \cdot N \cdot V}{m} \quad (1)$$

Em que:

V.A. = Valor Ácido, em miligramas de KOH por grama de óleo;

N = normalidade da solução de KOH;

V = volume (mL) gasto na titulação;  
m = massa da amostra, em gramas.

### 3.2.3. Determinação do Índice de Iodo

O índice de iodo de um óleo ou gordura é a medida do seu grau de insaturação e é expresso em termos do número de centigramas de iodo absorvido por grama da amostra (% iodo absorvido). O método de Wijs é aplicável a todos os óleos e gorduras normais que não contenham ligações duplas conjugadas. Cada óleo possui um intervalo característico do valor do índice de iodo. A fixação do iodo ou de outros halogênios se dá nas ligações etilênicas dos ácidos graxos.

Cerca de 0,1 g de óleo da amostra foi depositado em um frasco Erlenmeyer de 500 mL, contendo 20 mL de tetracloreto de carbono. Adicionou-se, com auxílio de uma pipeta, 25 mL da solução de Wijs. Agitou-se, por rotação, cuidadosamente. Permaneceu em repouso por 30 minutos, ao abrigo da luz e a temperatura de 25°C, aproximadamente. Adicionou-se 20 mL da solução de iodeto de potássio a 15% e 100 mL de água. Titulou-se com tiosulfato de sódio 0,1N, adicionando-o lentamente e, com agitação constante, até uma fraca coloração amarela. Após isso, foi adicionado então 1 a 2 mL da solução de amido e continuou-se com a titulação até que a cor azul desapareceu. Colocou-se uma rolha no frasco e agitou-se fortemente nesta titulação final. Também realizou-se uma determinação em branco, para cada grupo de amostra, realizando-a simultaneamente com as amostras. O índice de Iodo foi calculado pela Equação 2, a qual expressa o resultado em g de iodo/100g de amostra:

$$\text{Índice de Iodo} = \frac{(A-B).F.1,27}{m} \quad (2)$$

Em que:

A = Volume em (mL) de tiosulfato de sódio 0,1N gasto na titulação da amostra;

B = Volume em (mL) de tiosulfato de sódio 0,1N gasto na titulação do branco;

F = Fator da solução de tiosulfato de sódio 0,1N;

m = massa da amostra, em gramas.

### 3.2.4. Determinação do teor de água

A quantificação da água contida no óleo foi determinada por um equipamento analisador de umidade através da titulação em Karl Fischer, segundo normativa ASTM D 2709. Este método está baseado na oxidação do dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>) em presença de água.

### 3.2.5. Determinação do teor de cinzas

Os resíduos gerados por incineração, tradicionalmente chamado de cinzas é o nome dado ao resíduo obtido por aquecimento de um produto em temperatura próxima a 550 °C. Importante destacar que nem sempre este resíduo representa toda substância inorgânica presente na amostra, pois alguns sais podem sofrer redução ou volatilização nesse aquecimento.

Utilizou-se uma cápsula de porcelana de 50 mL, previamente aquecida em mufla a 550 °C por uma hora, resfriada em dessecador até a temperatura ambiente. A seguir cerca de 5 gramas de óleo de frango foi depositado na cápsula e carbonizou-se a amostra em bico de bunsen com chama baixa seguida por incineração em mufla a 550 °C. Esse material foi resfriado em dessecador até a temperatura ambiente e pesado. A operação foi repetida até peso constante. O teor de cinzas foi determinado pela seguinte equação:

$$\text{Cinzas (\%)} = \frac{100.N}{P} \quad (3)$$

Em que:

N = número de gramas de cinzas;

P = número de gramas da amostra

### 3.2.6. Viscosidade

A viscosidade do óleo de frango foi determinada por viscosímetro capilar. A especificação da ANP para biodiesel não especifica um limite máximo

ou mínimo, apenas sugere para anotar o valor encontrado; e recomenda que esta análise seja realizada à temperatura de 40 °C. O viscosímetro é composto de um tubo capilar de vidro pelo qual escoam o fluido analisado. O diâmetro do tubo é selecionado de acordo com a viscosidade do fluido a ser analisado. Nesse sentido, cada tubo possui um fator constante “k” para determinar sua viscosidade cinemática ( $\nu$ ). O escoamento é também dependente do tempo de escoamento (t) em segundos. A viscosidade é determinada quando da passagem do óleo por dois traços de referência e, dessa forma, calculou-se a viscosidade utilizando a seguinte equação:

$$V = k \cdot t \text{ (mm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \text{ ou cSt)}. \quad (4)$$

### 3.2.7. Determinação da massa específica

A determinação da massa específica foi realizada por picnômetro. Primeiramente foi tomada a massa do picnômetro, (limpo e vazio), em seguida foi adicionado o óleo, observando-se atentamente para não ocorrer formação de bolhas na amostra, até a marca de referência do picnômetro. Em seguida foi tomada a massa do picnômetro juntamente com a massa da amostra. Subentende-se que a massa do óleo será a massa do picnômetro com o óleo menos a massa do picnômetro vazio. A massa específica ( $\rho$ ) é a relação entre a massa do fluido e o volume que contém essa massa, representada pela seguinte equação:

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (5)$$

Em que:

$\rho$  = massa específica ou densidade absoluta ( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ );

m = massa da amostra;

V = volume ocupado pela amostra.

### 3.3. Análises da qualidade dos ésteres

Todas as análises anteriormente descritas, exceto o teor de umidade, também foram empregadas para avaliar a qualidade dos ésteres obtidos, sobretudo aqueles que apresentaram maiores rendimentos.

### 3.4. Tratamento do óleo (Neutralização descontínua)

Nesta etapa o óleo a ser tratado foi colocado em um béquer com capacidade de 2 litros e este foi preenchido com metade do seu volume e posto sobre chapa aquecedora provida de agitação magnética. Posterior a isso o óleo recebeu carga de solução alcalina à 5% e a mistura manteve-se com vigorosa agitação. Na sequência, (cerca de 30 minutos de agitação), a temperatura da amostra foi elevada até próximo de 70 °C, a agitação foi reduzida para quebrar a emulsão. A mistura foi então colocada em um balão de decantação e deixada em repouso por cerca de 24 horas. Após essa etapa foi coletada a parte superior, (pois na parte inferior estava a fase sólida composta basicamente por sabões), e então foi realizada diversas lavagens com água à quente deixando o óleo em repouso para que este pudesse separar-se da fase aquosa. Cada lavagem recebia uma carga de cerca de 20% em volume, (em relação ao óleo), de água fervente; em seguida esperava-se a fase aquosa decantar quando esta era então removida. A etapa final compreendia a remoção da água presente no óleo a uma temperatura de 95 °C por cerca de 12 horas. Na figura 11 é apresentado o fluxograma utilizado para o tratamento:

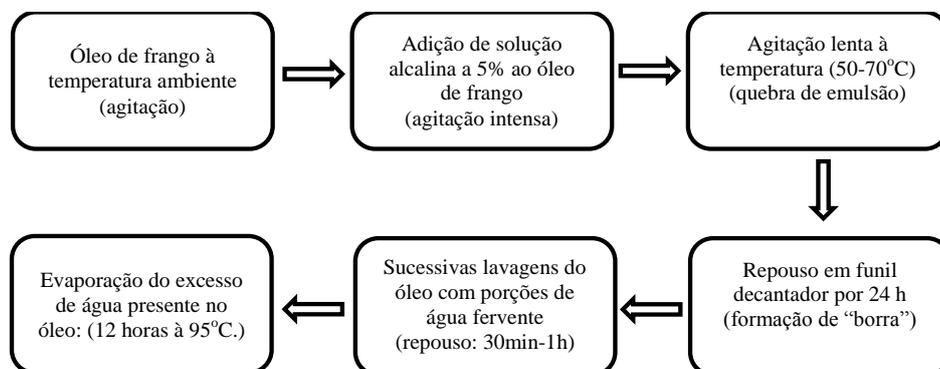
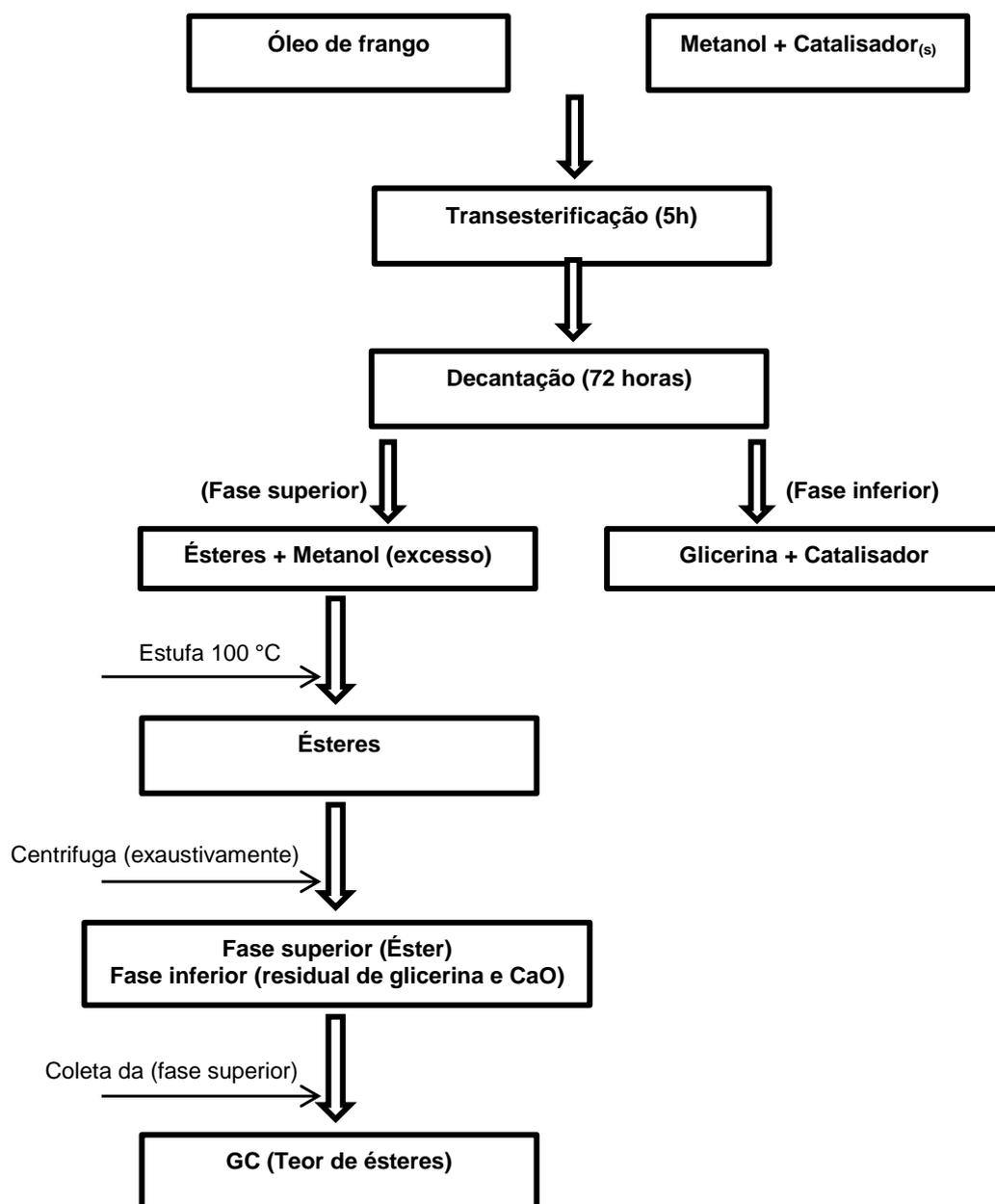


Figura 11 – Fluxograma de neutralização do óleo bruto de frango.

### 3.5. O aparato experimental

As reações foram conduzidas em reator de vidro com capacidade de 500 mL, (balão de três bocas), o qual permaneceu acoplado a um condensador de bolas conectado a um sistema de mangueiras imersas em banho de gelo para forçar a condensação do metanol que evaporava-se pela coluna do condensador. Tal reator permaneceu imerso em banho de óleo para evitar variação de temperatura. Esse sistema estava apoiado sobre chapa aquecedora com agitação magnética constante. O sistema dispunha ainda de termômetro de mercúrio com faixa de temperatura entre -10 °C à 150 °C. Antes de iniciar a reação na temperatura desejada o ajuste de temperatura era realizado, sempre procurando a estabilidade da temperatura programada. Após a adição do óleo, (e até sua homogeneização e estabilização da temperatura), era acrescentado o catalisador seguido pela adição do metanol. Posterior a isso, a “boca” do reator era rigidamente fechada com tampa e vedarosca 3M para evitar vazamentos de metanol, principalmente em reações com temperaturas mais elevadas. Ao findar da reação a amostra era vertida para balão de decantação, aonde a fase glicerínica e o catalisador decantavam lentamente em direção ao fundo do funil de bromo. Com o objetivo de separar o catalisador para posterior aproveitamento, várias tentativas de filtração foram realizadas; no entanto, frequentemente ocorreu o entupimento do filtro e/ou arrebetamento do mesmo ao tentar o processo por filtragem a vácuo. Nesse sentido, não foi possível realizar reações com reaproveitamento do catalisador para verificar sua taxa de reutilização, bem como, a massa total que se reaproveitava, ficando o catalisador juntamente com a glicerina bruta resultante do processo de transesterificação. Após 72 horas, (tempo relativamente suficiente para a decantação da glicerina e do catalisador), coletava-se a parte superior utilizando uma pipeta. A amostra era colocada em béquer e levada em estufa a 90°C para evaporação do metanol não reagido. A seguir a amostra era centrifugada por diversas vezes para precipitar resíduos glicerínicos e traços de catalisador. A parte superior da amostra era coletada com micropipeta e enviada para análise do teor de éster conforme Norma 14103 do Comitê Europeu para padronizações. Algumas amostras de ésteres produzidas receberam lavagem com água destilada à quente, para remover com maior eficiência traços de glicerina e/ou catalisador remanescentes; no entanto, como

muitas delas apresentaram dificuldade de manuseio e separação; optou-se por não realizar as lavagens no processo de purificação e sim centrifugar exaustivamente as amostras para decantar a fase glicerínica mais o catalisador. A Figura 12 ilustra o esquema utilizado na produção e separação dos ésteres.



**Figura 12** – Processo de produção de ésteres (em bancada).

### **3.6. Avaliação das condições experimentais**

#### **3.6.1. A seleção dos catalisadores para a produção de ésteres**

Foram realizados testes preliminares para selecionar um catalisador que apresentasse maior potencial na produção de biodiesel. As condições eleitas foram aquelas que tradicionalmente são encontradas na literatura, sendo a temperatura mais clássica a de 60 °C, razão molar álcool:óleo de 9:1, porcentagem de catalisador em relação a massa de óleo de 5%. Também foram feitos testes nas temperaturas de 80 °C e o tempo estipulado para os ensaios preliminares foi de 5 horas. O óleo utilizado nos ensaios iniciais foi o óleo bruto. No total foram avaliados 3 grupos de catalisadores: (resinas, argilas e óxidos) perfazendo um total de 7 catalisadores: Amberlyst-15 e Amberlite-IR-120; KSF e Bentonita Milbond-TX; CaO, O<sub>2</sub>V<sub>5</sub> e ZnO. Apenas um catalisador foi eleito para figurar nas reações de transesterificação uma vez que esses ensaios foram feitos com dois tipos de óleos (bruto e neutro).

#### **3.6.2. Preparo dos catalisadores**

Os catalisadores Amberlyst-15, Amberlite-IR-120; KSF, Bentonita Milbond-TX; e O<sub>2</sub>V<sub>5</sub> foram utilizados sem nenhum tipo de tratamento para sua ativação. Os catalisadores (CaO) e (ZnO) foram previamente ativados, (calcinação em mufla a 600°C) para eliminar materiais indesejáveis: (voláteis, íons instáveis, etc.) que pudesse contribuir com “massa falsa” de catalisador bem como, inativando e/ou inibindo os efeitos catalíticos desses óxidos.

#### **3.6.3. Otimização da produção de ésteres metílicos por DCCR (2<sup>3</sup>)**

A partir dos resultados obtidos nos testes preliminares foi selecionado um tipo de catalisador e realizado novos testes por meio de um planejamento experimental. Nesta etapa foram realizados ensaios com óleo de frango (bruto) e óleo de frango (neutralizado).

No planejamento as variáveis investigadas foram temperatura, razão molar e quantidade do catalisador, como variável resposta no rendimento da reação. Por essa razão procurou-se uma ferramenta que traduzisse eficientemente as melhores condições reacionais, optando-se pelo Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) considerando como as três variáveis independentes: temperatura, razão molar álcool:óleo, e porcentagem de catalisador.

Por questões técnicas, (reator de balão de vidro com três bocas), optou-se por avaliar o efeito da temperatura em faixa mais amena, de 23 °C até 107 °C.

Já a razão molar álcool:óleo de frango compreendeu a faixa de 4:1 até 14:1, sendo o metanol o álcool utilizado.

Como o catalisador que apresentou os melhores rendimentos (CaO) é um óxido básico, e desconfiando-se do fato de que ele possivelmente pudesse lixiviar em proporção que pudesse produzir sabões, optou-se por reduzir a porcentagem de catalisador, trabalhando em uma faixa suficientemente baixa, de 1,32 a 4,68% em relação à massa de óleo.

O tempo reacional não foi escolhido como variável dependente evitando mascarar os efeitos das demais variáveis. No entanto, sabe-se que o tempo é cineticamente um fator importante no rendimento das reações químicas. Ademais, a catálise heterogênea é mais lenta que a catálise homogênea, por esse motivo optou-se pelo tempo reacional de 5 horas.

Para o planejamento DCCR com 3 variáveis apresentado na Tabela 7, os oito primeiros experimentos referem-se ao planejamento fatorial  $2^3$ , com níveis -1 e +1 com o objetivo de fornecer os parâmetros lineares (L) do modelo de regressão. Os demais experimentos que forneceram os parâmetros quadráticos (Q) do modelo de regressão são nos níveis -1,68; 0 e +1,68. O ponto central, refere-se aos 4 últimos ensaios no nível (0), com o objetivo de avaliar o erro experimental padrão do planejamento.

A Tabela 7 informa as variáveis e níveis que foram empregados no planejamento experimental.

**Tabela 7** – Variáveis e níveis avaliados no DCCR.

<b>VARIÁVEIS</b>	<b>-1,68</b>	<b>-1</b>	<b>0</b>	<b>+1</b>	<b>+1,68</b>
<b>Temperatura (°C)</b>	23	40	65	90	107
<b>Razão molar (metanol:óleo)</b>	4:1	6:1	9:1	12:1	14:1
<b>Catalisador (m/m%)</b>	1,32	2,00	3,00	4,00	4,68

### **3.7. Quantificação do teor de ésteres**

O teor de ésteres metílicos das amostras produzidas foi realizado em um cromatógrafo a gás Agilent GC 7890 A, equipado com detector de ionização de chama e coluna capilar ZB-WAX (Zebron), (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm). A temperatura inicial da coluna foi programada a 120 °C, permanecendo nessa temperatura por 2 minutos, posteriormente aumentando para 180 °C, a uma taxa de 10 °C/min, aumentando novamente a uma taxa de 5 °C/min até 210 °C, permanecendo 6 minutos nessa temperatura e finalmente aumentando-se a uma taxa de 15 °C/min até 230 °C. A temperatura do injetor e detector foi 250°C e a taxa de split de 1:50.

Após produzido, os ésteres receberam purificação recomendada antes de serem injetados no cromatógrafo: (remoção do excesso de álcool da reação, retirada de glicerina e resíduos de catalisador da amostra, seguido por inúmeras centrifugações com coleta da fase superior da amostra para garantir ao máximo a pureza do éster analisado).

O preparo das amostras envolveu as seguintes etapas:

- Cerca de 250 a 300 mg da amostra foi transferido para balão de 10 mL;
- O volume deste balão foi preenchido pela adição de heptano e a amostra foi homogeneizada por meio de agitação;
- Em seguida, 60 µL dessa amostra foi coletada e transferida para balão de 1 mL;

- A este mesmo balão foi acrescentado 80 µL de padrão interno e, completado o volume restante com heptano, seguido por vigorosa agitação.
- Para finalizar, essa amostra foi vertida para um vial e a partir daí cerca de 2 µL de cada amostra foi injetada no GC. As amostras foram injetadas em duplicata.

O cálculo da porcentagem de ésteres é feito por Padrão Interno, a partir da massa de biodiesel e das áreas correspondentes a cada composto, conforme a equação:

$$Esteres(\%) = \left( \frac{\sum A - API}{API} \frac{CPI}{C_{amostra}} \right) * 100 \quad (6)$$

Em que:

$\sum A$  = Somatório das áreas correspondentes aos picos dos ésteres (C14:0 à C24:0) e do padrão interno (C17:0);

$A_{PI}$  = Área do padrão interno (C17:0 – Heptadecanoato de metila);

$C_{PI}$  = Concentração do Padrão Interno na amostra injetada [mg/L];

$C_{amostra}$  = Concentração da amostra injetada [mg/L].

### 3.8. A cinética da reação

A cinética da reação foi determinada pelo método destrutivo. As reações foram conduzidas num reator (balão de vidro) nas seguintes condições experimentais: temperaturas de 40 °C, 60 °C e 80 °C; razão molar álcool:óleo de 9:1 e porcentagem mássica de catalisador de 4% em relação a massa de óleo.

Como o sistema de reação era um simples balão de três bocas que estava em banho de óleo, as amostras saíam do reator e eram imediatamente resfriadas em banho de gelo, (cujo objetivo era parar imediatamente a reação), uma vez que para reações curtas um tempo elevado de resfriamento poderia dar continuidade à reação.

Os tempos reacionais descritos para ambos os óleos (bruto e neutro) foram respectivamente de: 10, 20, 30, 60 minutos, e de 3, 6 e 12 horas; o rendimento da reação foi determinado a partir da análise do teor de ésteres.

De acordo com os resultados obtidos, optou-se pela reação com mais um ponto, o de 24 horas, no entanto, apenas para o óleo bruto, o qual também teve mais duas cinéticas avaliadas em temperaturas diferentes (60 °C e 80 °C).

### 3.8.1. Modelagem matemática

A modelagem matemática da reação de transesterificação foi realizada considerando três etapas conforme ilustrado anteriormente secção 2.7, Figura 10. Primeiramente um triacilglicerol ( $r_1$ ) reage com álcool formando um intermediário de reação denominado de diacilglicerol ( $r_2$ ), além de éster. A segunda etapa compreende a reação deste intermediário com álcool, formando novamente outro intermediário, desta vez, o monoacilglicerol, além de éster. Para completar a reação, monoacilglicerol ( $r_3$ ) reage com álcool formando éster, (biodiesel), e glicerol. Portanto, durante a produção de biodiesel, dois intermediários (di-monoacilglicerol), tem participação fundamental no processo de transesterificação. As reações envolvidas são representadas pelas equações:

$$r_1 = k_1 C_{TAG} C_{MeOH} - k_2 C_{DAG} C_{FAME} \quad (6)$$

$$r_2 = k_3 C_{DAG} C_{MeOH} - k_4 C_{MAG} C_{FAME} \quad (7)$$

$$r_3 = k_5 C_{MAG} C_{MeOH} - k_6 C_{FAME} C_{GLI} \quad (8)$$

Nas equações (6)-(8),  $k_i$  representam as constantes cinéticas das taxas de reação. Os compostos participantes do processo da reação de produção de ésteres (biodiesel) estão representados na Tabela 8:

**Tabela 8** – Componentes participantes da reação de produção de biodiesel.

Composto	Sigla
Triglicerídeo	TAG
Diglicerídeo	DAG
Monoglicerídeo	MAG

Metanol	MeOH
Biodiesel	FAME
Glicerol	GLI

As concentrações de cada uma das espécies no reator batelada são representadas pelas equações:

$$\frac{1}{m_{CAT}} \frac{dC_{TAG}}{dt} = -r_1 \quad (9)$$

$$\frac{1}{m_{CAT}} \frac{dC_{DAG}}{dt} = r_1 - r_2 \quad (10)$$

$$\frac{1}{m_{CAT}} \frac{dC_{MAG}}{dt} = r_2 - r_3 \quad (11)$$

$$\frac{1}{m_{CAT}} \frac{dC_{FAME}}{dt} = r_1 + r_2 + r_3 \quad (12)$$

$$\frac{1}{m_{CAT}} \frac{dC_{MeOH}}{dt} = -r_1 - r_2 - r_3 \quad (13)$$

Em que:  $m_{CAT}$  é a massa do catalisador.

As equações diferenciais do modelo foram resolvidas numericamente usando a linguagem FORTRAN. O ajuste das constantes cinéticas das reações envolvidas na formação do metil ésteres (Equações (6)-(8)) foram estimadas empregando o método de otimização SIMPLEX DOWNHILL e a função objetivo é indicado pela equação:

$$F_r = \sum_{j=1}^4 w_j \sum_{i=1}^n \left( \frac{x_{i,j}^{exp} - x_{i,j}^{calc}}{x_{i,j}^{exp}} \right)^2 \quad (14)$$

Em que:

$x_{i,j}^{exp}$  = fração molar experimental da espécie j em solução;

$x_{i,j}^{calc}$  = fração molar calculada da espécie j em solução;  
 $w_j$  = massa da espécie j no cálculo da função objetivo.

### 3.9. Lixiviação do Catalisador

A avaliação da lixiviação foi feita por meio da análise da variação da massa do catalisador. O catalisador foi colocado em contato com o metanol na temperatura que simulasse as melhores condições reacionais, (aquelas com os melhores resultados obtidos em teores de ésteres). Primeiramente secou-se o papel filtro, a temperatura de 80 °C por um período de 12 horas para remover toda sua umidade e, em seguida, resfriou-se em dessecador pesando a massa do mesmo. Na sequência, pesou-se as massas de CaO ativado e de metanol – (as mesmas massas da melhor condição reacional obtida) – deixando-o em agitação contínua a 65°C em balão de reação por um período de 2 horas (tempo suficiente para lixiviação). Em seguida retirou-se o sólido do balão de reação lavando o balão com metanol para evitar perdas mecânicas do catalisador no interior do reator. Procedeu-se a filtração a vácuo desse material seguido por secagem do (catalisador e filtro) em estufa a 80 °C por 12 horas; encerrando com resfriamento em dessecador e pesagem; esse processo foi repetido até peso constante. O cálculo da massa lixiviável foi realizado pela seguinte equação:

$$\text{Massa de catalisador lixiviável} = \frac{(P_i - P_f).100}{P} \quad (15)$$

Em que:

P = Massa da amostra de catalisador;

$P_i$  = Massa inicial da amostra (Filtro + Catalisador) em gramas;

$P_f$  = Massa final da amostra (Filtro + Catalisador) em gramas. Este após lixiviação e estufa a peso constante.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. Resultados das análises dos óleos de frango (bruto e neutro) e alguns parâmetros dos ésteres obtidos.

A Tabela 9 apresenta a composição dos principais ácidos graxos identificados no óleo de frango por meio de cromatografia. Os resultados obtidos são similares aos relatados na literatura, conforme apresentado na secção 2.2.3., Tabela 4. Como resultado do pré-tratamento alcalino, houve, no entanto, uma pequena variação na composição do perfil de ácidos graxos para o óleo tratado (neutro); estes resultados são apresentados na Tabela 9.

**Tabela 9 – Perfil dos principais ácidos graxos identificados no óleo (frango).**

Componente	% m/m (óleo bruto)	% m/m óleo neutro
C16:0 (Palmítico)	20,440	21,860
C16:1 (Palmitoléico)	4,938	5,258
C18:0 (Estearico)	5,220	4,715
C18:1 (Oléico)	40,420	40,808
C18:2 (Linoléico)	27,930	26,401
C18:3 (Linolênico)	1,052	0,958

Bellavar (2004) citado por CUNHA (2008); ALPTEKIN e CANAKCI (2010), também encontraram valores semelhantes para o perfil de ácidos graxos do óleo de frango.

Os valores encontrados para os ácidos graxos, considerando os majoritários, possibilitaram a determinação do peso molecular médio (P.M.) do óleo de frango, apresentados na Tabela 10.

**Tabela 10 – Cálculo do peso molecular médio do óleo de frango.**

Ácidos graxos livres	Peso molecular	Moles (B.C. 100g)	Fração molar
Tripalmitina	807,32	0,025318337	0,218348895
Tripalmitoleína	801,27	0,006162717	0,053148137
Triesterato	891,27	0,005856811	0,05050996

Trioleína	885,43	0,045650136	0,393693186
Trilinoleína	879,38	0,031761013	0,273911438
Trilinoleato	873,34	0,001204570	0,01038838
		0,115953584	

O peso molecular médio (P.M.) foi calculado através da média ponderada do peso molecular pela fração molar mássica:  $P.M. = (807,32 \cdot 0,218348895) + (801,27 \cdot 0,053148137) + (891,27 \cdot 0,05050996) + (885,43 \cdot 0,393693186) + (879,38 \cdot 0,273911438) + (873,34 \cdot 0,01038838) = 862,50 \text{ g/mol}$ . Este valor é semelhante para ambos os óleos, (bruto e neutro), uma vez que a neutralização não altera o peso molecular do óleo. BOEY *et al.*, (2011), encontrou um valor similar, (885g/mol) para o peso molecular de óleo de ave.

Os resultados das análises físico-químico revelaram o estado de conservação do óleo, bem como, a qualidade deste co-produto. As análises físico-químicas são apresentadas na Tabela 11.

**Tabela 11** – Resultados das análises físico-químicas dos óleos utilizados.

Parâmetro / Resultado	Óleo de frango (bruto)	Óleo de frango (neutro)
Acidez (mg KOH/g)	5,50	0,98
Umidade (%)	0,0086	0,0070
Iodo (%)	64,05	76,00
Viscosidade (40 °C) $\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	57,30	42,00
Massa específica $\text{Kg} \cdot \text{m}^{-3}$	910,53	900,41
Cinzas (%)	0,066	0,019

Pelo que se esperava, os resultados deveriam trazer uma preocupação maior quanto a qualidade do óleo, principalmente por se tratar de um óleo residual de processo e também pelo aspecto visual que apresentava, (escuro, com pequena quantidade de óleo no estado sólido, sobretudo quando em temperaturas abaixo de 25 °C).

Alguns autores costumam comparar as características físico-químicas dos óleos com os respectivos metil-ésteres. Essa comparação pode ser considerada interessante do ponto de vista da (dificuldade ou facilidade) que deverá ser transposta até converter o óleo à biodiesel, exibindo características físico-químicas muito diferentes, para alguns casos, em relação ao óleo que o originou.

O óleo de frango bruto apresentou um considerável nível de acidez em relação a algumas matérias-primas tradicionalmente empregadas para produzir biodiesel. O óleo de frango neutralizado teve sua acidez diminuída, respondendo bem ao tratamento e ficando com características de óleo com qualidade superior ao óleo de origem, assinalando que este pode também ter suas características iniciais melhoradas para a produção de biodiesel. Monitorar a acidez do biodiesel segundo CRUZ *et al.* (2009), é de grande relevância, uma vez que durante o período de estocagem a alteração dos valores de acidez pode representar a presença de água.

A umidade do óleo apresentou-se relativamente baixa, ficando, inclusive, o óleo bruto levemente mais úmido que o óleo neutro. Apesar de receber uma carga de água para a neutralização e para a lavagem após a neutralização, o óleo de frango neutro apresentou menores teores de umidade uma vez que foi submetido, ao final do processo, por uma secagem de aproximadamente 12 horas a 95 °C; mostrando a eficiência da remoção de umidade no processo.

#### **4.2. Resultados da escolha do catalisador**

O teor de ésteres obtidos com os diferentes catalisadores testados é apresentado na Tabela 12. As condições reacionais para os ensaios preliminares de escolha do catalisador foram as seguintes:

- Razão molar metanol:óleo 9:1;
- Temperaturas de 60 °C e 80 °C;
- Catalisador: 5% m/m;
- Tempo de reação: 5 horas.

O óleo utilizado para os ensaios preliminares foi óleo de frango bruto, uma vez que pretendia-se trabalhar com um catalisador que promovesse conversões em ésteres sem a necessidade obrigatória da realização de pré-tratamento.

A seleção do CaO ocorreu por que obteve-se o melhor rendimento de todos os 7 catalisadores testados. Conforme observado na literatura, muitos autores fazem a ativação do catalisador antes de promover as reações de produção de biodiesel. Tanto para o CaO como para o ZnO (que também

apresentou resultado interessante) foi realizado a ativação do catalisador para melhor desempenho e conseqüente maior rendimento da reação.

Os catalisadores Bentonita Milbond-TX e óxido de vanádio não produziram ésteres. Ao colocar os produtos da reação para decantar não houve nitidez de separação de fases como estava ocorrendo nos testes com os demais catalisadores. O que se observou foi à formação de uma espécie de emulsão, de difícil separação.

**Tabela 12** – Catalisadores selecionados e seus desempenhos.

<b>Catalisador</b>	<b>Teor de ésteres 60 °C</b>	<b>Teor de ésteres 80 °C</b>
Amberlyst-15 (resina)	4,97	9,12
Amberlite IR-120 (resina)	0,00	0,00
KSF (argila)	4,64	11,19
Milbond-TX (argila)	Traços	Traços
ZnO (óxido)	29,94	34,16
CaO (óxido)	76,30	77,45
O <sub>5</sub> V <sub>2</sub> (óxido)	NSF	NSF

NSF = Não houve separação de fases.

### 4.3. Resultado do Planejamento Experimental

As variáveis avaliadas no planejamento experimental foram: temperatura, razão molar metanol:óleo e concentração de catalisador; sendo essas as três variáveis independentes. O objetivo do planejamento foi otimizar essas três variáveis afim de encontrar a melhor condição de resposta do catalisador (em teor de ésteres).

Os parâmetros estudados partiram de um Delineamento Composto Central Rotacional – DCCR.

Foram realizados os cálculos dos efeitos principais e de interação das variáveis, gerando os respectivos coeficientes para o modelo matemático proposto, além da Análise de Variância – (ANOVA).

A Tabela 13 apresenta a matriz do planejamento com os respectivos teores de ésteres obtidos pelo emprego do catalisador CaO, tanto para o óleo bruto como para o óleo neutro. Observa-se que o experimento 6, realizado nas

condições de 90 °C de temperatura, razão molar metanol:óleo de 6:1 e porcentagem de catalisador de 4% em relação a massa de óleo, produziu os melhores resultados: 79,80% de ésteres oriundos do óleo bruto e 83,00% de ésteres oriundos de óleo neutro.

**Tabela 13** – Matriz do planejamento e teores de ésteres obtidos.

Experimento	T (°C)	Razão molar (metanol:óleo)	Catalisador (m/m%)	Ésteres óleo (bruto)	Ésteres óleo (neutro)
1	40	6:1	2	60,53	22,21
2	90	6:1	2	70,70	24,25
3	40	12:1	2	66,52	28,50
4	90	12:1	2	52,10	27,20
5	40	6:1	4	57,59	63,21
<b>6</b>	<b>90</b>	<b>6:1</b>	<b>4</b>	<b>79,80</b>	<b>83,00</b>
7	40	12:1	4	71,21	60,21
8	90	12:1	4	61,40	60,60
9	65	9:1	3	69,35	72,11
10	65	9:1	3	70,34	73,79
11	65	9:1	3	74,00	74,18

Durante a realização dos experimentos, algumas amostras, principalmente aquelas que estavam sendo submetidas às condições mais severas, (pontos extremos), apresentaram dificuldade de separação em fases e, um número considerável de experimentos nas temperaturas mais elevadas resultou em produtos que rapidamente se solidificaram, possivelmente pela ocorrência de reações de saponificação, este comportamento também evidencia que possivelmente houve lixiviação do catalisador.

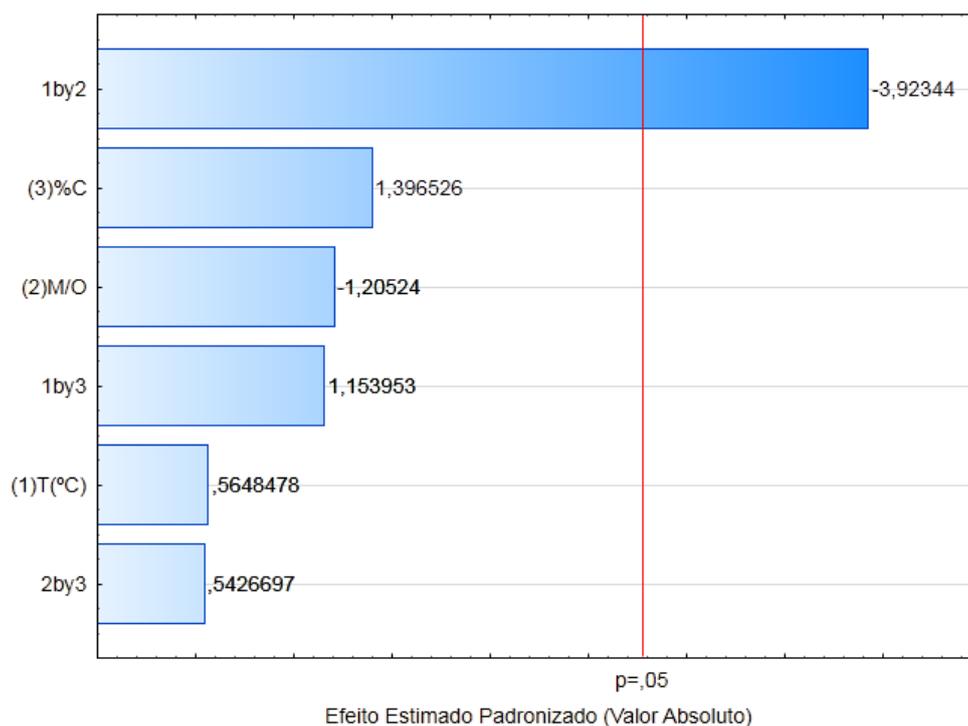
Conforme explicitado por DABDOUB & BRONZEL (2009), poucos trabalhos científicos avaliam a possibilidade da ocorrência de reações paralelas ocasionadas pela perda ou (solubilidade) de sítios ativos dos catalisadores sólidos, ou mesmo de catalisadores suportados.

### 4.3.1. Otimização das condições reacionais para o óleo bruto.

Partindo dos dados na Tabela 13 analisou-se o efeito de cada um dos parâmetros na produção de ésteres utilizando para isso o software Statistica 7.0.

A Figura 13 revela a estimativa dos efeitos ao nível de 95% de confiança. Somente as variáveis que estão do lado direito da linha vermelha são significativas.

Somente a variável produto Temperatura\*Razão molar apresentou efeito negativo sobre o sistema na faixa de dados analisada. Dessa forma, conclui-se que os melhores rendimentos obtidos ocorrem nos menores níveis dessas duas variáveis.



**Figura 13** – Estimativa dos efeitos lineares e quadráticos das variáveis para o éster de óleo bruto.

A equação obtida para o teor de ésteres de óleo bruto é dada por:

$$\text{Teor de éster} = 32,85 + 0,64.T + 4,43.R - 5,82.C - 0,094.T.R \quad (16)$$

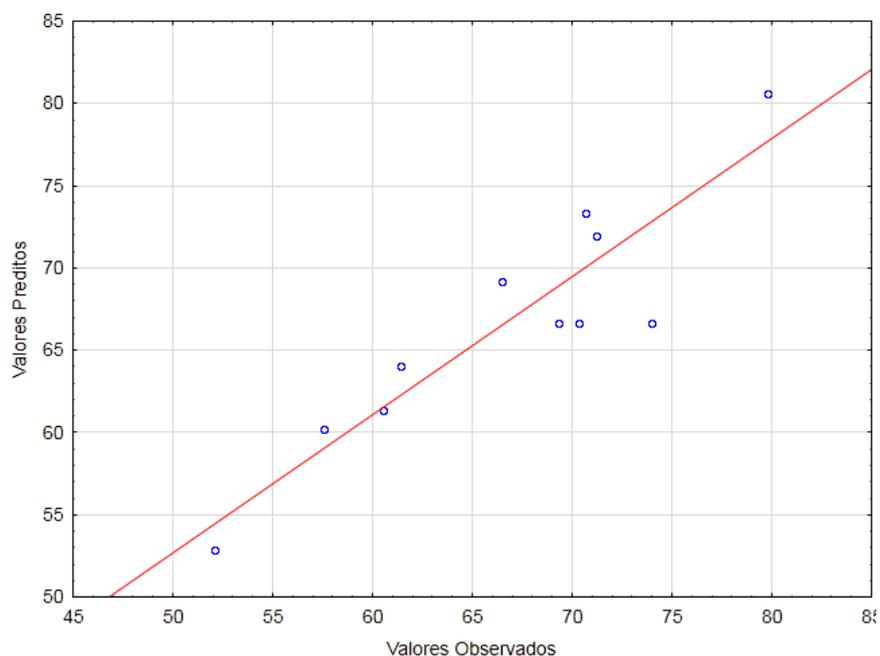
Em que: T = temperatura, R = razão molar metanol:óleo, C = quantidade de catalisador.

Apenas as variáveis que possuem efeito significativo foram ajustados pelo modelo de regressão. O ajuste do modelo e sua análise foi realizado pela análise de variância – (ANOVA). Entretanto, os resultados obtidos mostraram que o modelo proposto não é preditivo devido a baixa relação entre  $F_{calc}/F_{tab}$  apresentados na Tabela 14.

**Tabela 14** – (ANOVA) para o modelo quadrático do éster de óleo bruto.

Fonte de variação	SQ	GL	QM	$F_{calc}$	$F_{tab}$
<b>Regressão</b>	539,7601	6	89,96002	3,456903	3.217
<b>Resíduos</b>	104,0932	4	26,0233		
<b>Total</b>	643,8533	10			

A Figura 14 apresenta o gráfico dos valores previstos pelos modelos em função dos valores observados experimentalmente. Observa-se que a dispersão é alta. Observa-se também que a distribuição não se deu de forma aleatória.



**Figura 14** – Valores Observados x Valores Preditos (óleo bruto).

**Tabela 15** – Coeficientes de regressão obtidos para éster de óleo bruto.

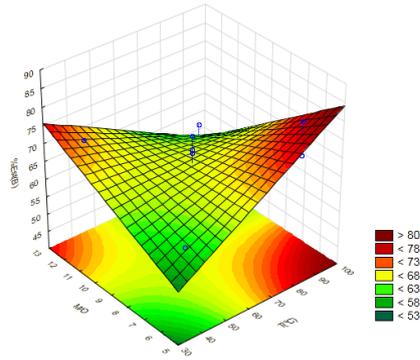
Variável	Efeito	Erro padrão	p-valor	Coefficientes da regressão
Intercepto	66,6855	1,538101	0,000002	32,84945
T(°C)	2,0375	3,607166	0,602350	0,64015
M/O	-4,3475	3,607166	0,294535	4,42942
%C	5,0375	3,607166	0,235064	-5,82875
T(°C)* M/O	-14,1525	3,607166	0,017198	-0,09435
T(°C)* %C	4,1625	3,607166	0,312773	0,08325
%C * M/O	1,9575	3,607166	0,616179	0,32625

As condições mais adequadas, ou seja, aquelas que tendem a maximizar o rendimento podem ser melhor analisadas através das superfícies de resposta em termos do teor de ésteres, conforme Figura 15.

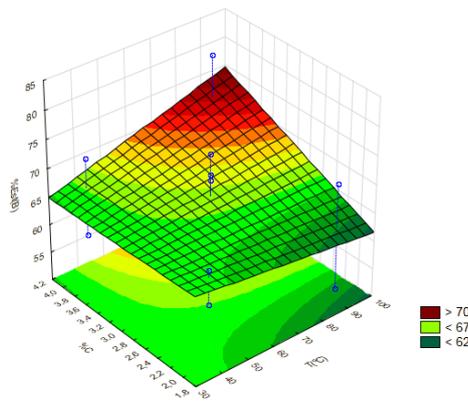
Ao fixar a variável catalisador e avaliar o efeito da razão molar x temperatura, nota-se que o teor de éster aumenta nos maiores níveis de temperatura e menores níveis de razão molar metanol:óleo. Ao Diminuir a temperatura e aumentar a razão molar álcool:óleo, o teor de éster também aumenta, no entanto, com efeito menos pronunciado do que ao diminuir a razão molar e aumentar a temperatura.

Ao avaliar o efeito da concentração de catalisador x temperatura e mantendo fixa a razão molar metanol:óleo, nota-se que o teor de éster aumenta nas temperaturas mais baixas e nas maiores taxas de concentração de catalisador.

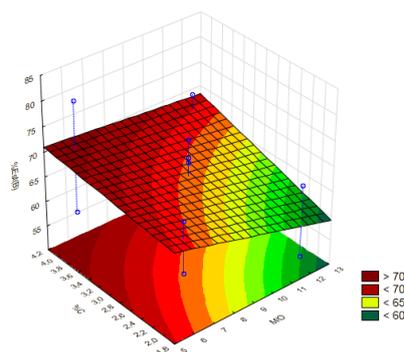
Ao manter fixa a temperatura e avaliar a concentração de catalisador x razão molar metanol:óleo constata-se que os maiores teores de ésteres serão obtidos nas menores razões molares metanol:óleo e maiores teores de catalisador.



a) Concentração de éster em função da razão molar e da temperatura para concentração de catalisador de 3%



b) Concentração de éster em função da concentração de catalisador e da temperatura para razão molar de 9:1

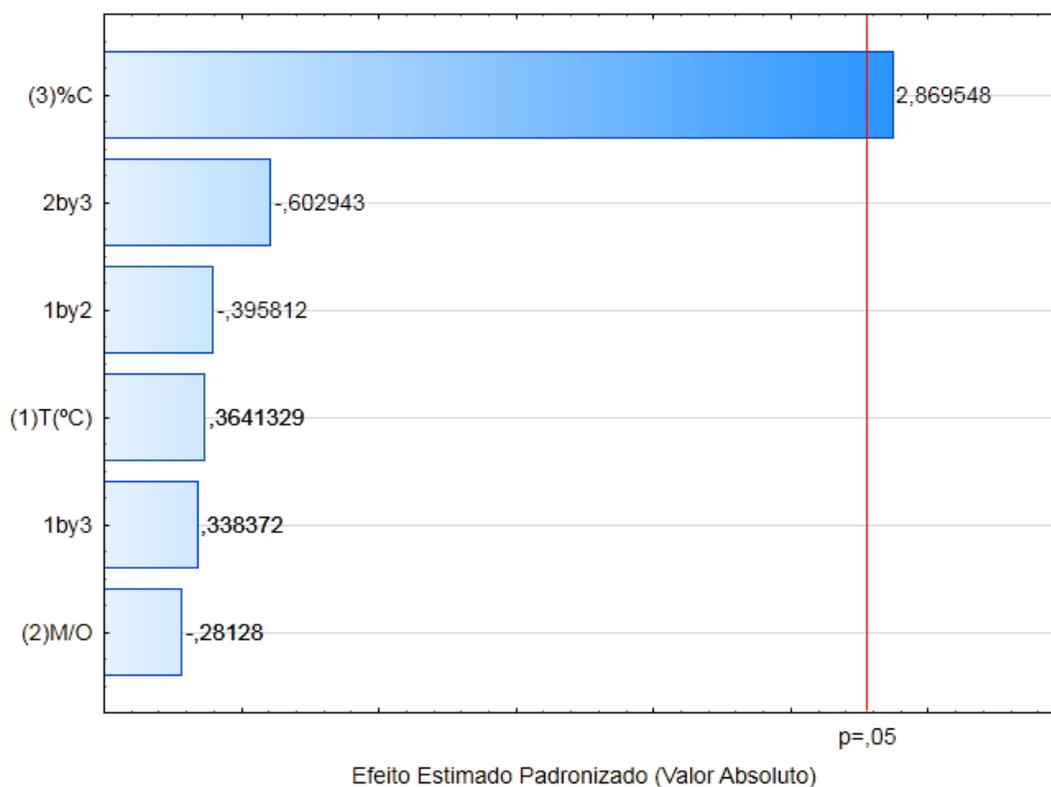


c) Concentração de éster em função da concentração de catalisador e da razão molar para temperatura de 65°C

**Figura 15** – Superfícies de respostas avaliando as variáveis analisadas e seus efeitos em função do teor de éster – óleo bruto.

### 4.3.2. Otimização das condições reacionais para o óleo neutro.

A partir dos resultados do teor de éster do óleo neutro foi avaliado o efeito das variáveis por meio do gráfico de Pareto; cujos resultados são apresentados na Figura 16. Observa-se nesta figura que somente o catalisador apresenta efeito positivo sobre o sistema na faixa de dados analisada.



**Figura 16** – Estimativa dos efeitos lineares e quadráticos das variáveis para o éster de óleo neutro.

A equação obtida para o teor de ésteres de óleo neutro é dada por:

$$\text{Teor de éster} = -51,18 + 0,15.T + 6,12.R + 27,2.C - 0,038.T.R \quad (17)$$

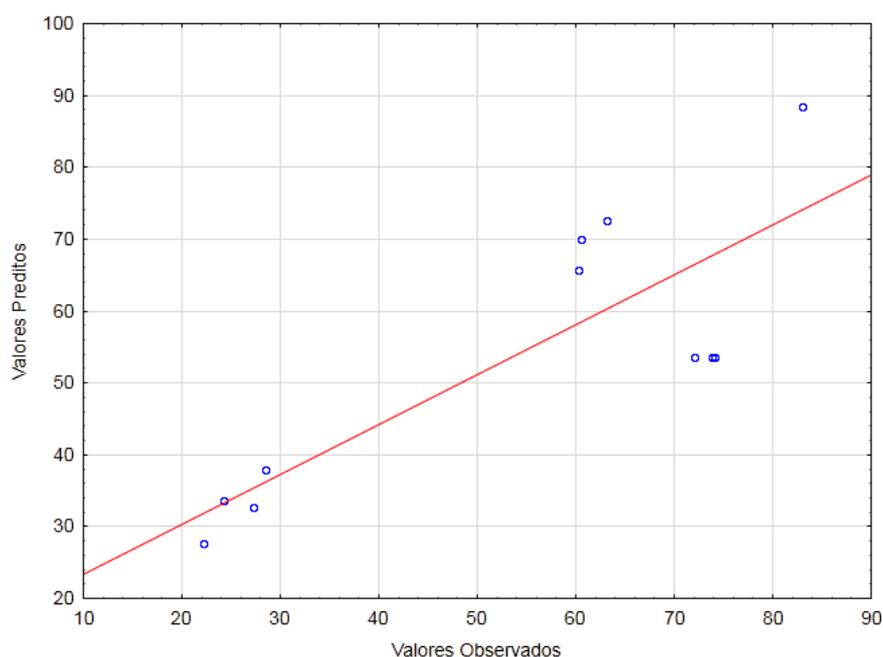
Em que: T = temperatura, R = razão molar metanol:óleo, C = quantidade de catalisador.

Os valores da análise de variância são apresentados na Tabela 16, o baixo valor da razão revela que o modelo não é preditivo.

**Tabela 16** – (ANOVA) para o modelo quadrático do éster de óleo neutro.

Fonte de variação	SQ	GL	QM	F <sub>calc</sub>	F <sub>tab</sub>
Regressão	3746,57	6	624,4284	1,513453	3.217
Resíduos	1650,341	4	412,585		
Total	5396,911	10			

A Figura 17 revela o gráfico dos valores previstos pelos modelos em função dos valores observados experimentalmente. Entretanto, observa-se que a dispersão é alta. Observa-se, também que a distribuição não se deu de forma aleatória.



**Figura 17** – Valores Observados x Valores Preditos (óleo neutro)

A Tabela 17 demonstra para um intervalo de confiança de 95% ( $p$ -valor < 0,05)

- Apenas o teor de catalisador apresenta efeito sobre a conversão em éster. O acréscimo de catalisador na faixa analisada aumenta a conversão do sistema.
- O coeficiente de correlação  $R^2 = 0,69421$  é baixo, prevê que o ajuste linear pode não ser satisfatório.

**Tabela 17** – Coeficientes de regressão obtidos para éster de óleo neutro.

Variável	Efeito	Erro padrão	p-valor	Coeficientes da regressão
Intercepto	53,56909	6,12436	0,000941	-51,1799
T(°C)	5,23000	14,36289	0,734191	0,1541
M/O	-4,04000	14,36289	0,792446	6,1202
%C	41,21500	14,36289	0,045489	27,2795
T(°C)* M/O	-5,68500	14,36289	0,712448	-0,0379
T(°C)* %C	4,86000	14,36289	0,752098	0,0972
%C * M/O	-8,66000	14,36289	0,579064	-1,4433

A Figura 18 demonstra as superfícies de resposta, nas quais ficaram definidas as condições mais adequadas para se obter um máximo rendimento em teores de ésteres (de óleo de frango neutro).

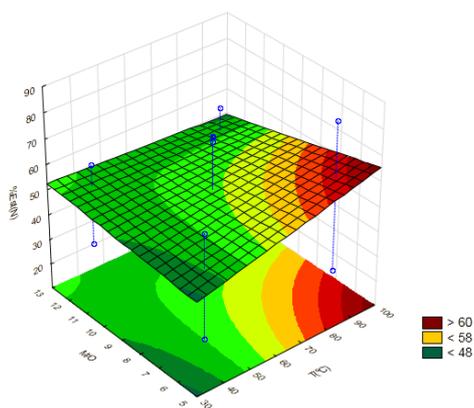
Analisando os níveis definidos para o planejamento, constata-se que as condições ótimas não foram as mais severas definidas e nem as mais brandas, (menores níveis) delimitados. Os resultados podem ser melhor visualizados pelos efeitos das superfícies de resposta apresentados na Figura 18.

Ao avaliar o teor de éster em função da razão molar e da temperatura constata-se que essas condições foram as que apresentaram os menores efeitos sobre o teor de éster. Ademais, constata-se que a medida que a temperatura aumentou o teor de ésteres também aumentou. Por outro lado, a variável razão molar praticamente não apresentou efeito no teor de éster ao aumento ou diminuição desta variável. Houve um brando aumento no teor de éster a medida que se aumentava a razão molar álcool:óleo em temperaturas elevadas.

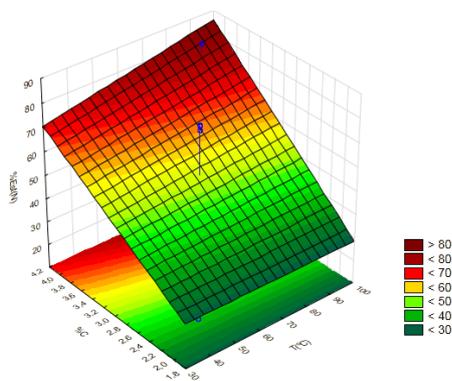
Ao avaliar a taxa de rendimento de éster em função da concentração de catalisador e da temperatura constata-se que a medida que a porcentagem mássica de catalisador aumentava o teor de ésteres também aumentava. Da mesma forma com a variável temperatura; a medida que houve aumento de temperatura também ocorreu aumento no teor de éster. Entretanto, nota-se pela metodologia de superfície de resposta que a variável temperatura não apresentou

efeito pronunciado, uma vez que as baixas temperaturas também propiciaram consideráveis rendimentos no teor de éster.

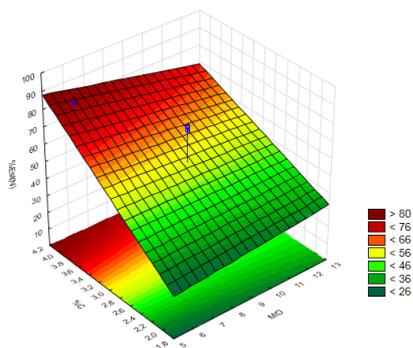
Ao avaliar a concentração de éster em função da concentração de catalisador observa-se que a medida que se aumenta a porcentagem mássica de catalisador acentua-se o rendimento em ésteres. O aumento da razão molar álcool:óleo diminuiu o teor de ésteres. Nesse sentido, observa-se que os maiores teores de ésteres são mais favoráveis à baixas razões molares e em altas porcentagens mássicas de catalisador.



a) Concentração de éster em função da razão molar e da temperatura para concentração de catalisador de 3%



b) Concentração de éster em função da concentração de catalisador e da temperatura para razão molar de 9:1



c) Concentração de éster em função da concentração de catalisador e da razão molar para temperatura de 65°C

**Figura 18** – Superfícies de respostas avaliando as variáveis analisadas e seus efeitos em função do teor de éster – óleo neutro.

### 4.3.3. Cinética de transesterificação do óleo bruto

Os resultados do estudo cinético são apresentados somente para os ésteres de óleo de frango bruto, uma vez que apenas esses experimentos apresentaram comportamento esperado, isto é, crescimento regular (aumento no teor de éster a cada aumento de tempo reacional). Dessa maneira, optou-se por não apresentar os dados da cinética para os ésteres de óleo de frango neutro.

A cinética de transesterificação do óleo bruto foi realizada em três diferentes temperaturas: 40 °C, 60 °C, e 80 °C, cujos resultados são apresentados na Tabela 18.

As condições empregadas para a realização das reações foram:

- Razão molar metanol:óleo de 9:1;
- Quantidade de catalisador de 4% em relação a massa de óleo.

**Tabela 18** – Resultado da otimização cinética.

Tempo	% éster à (40°C)	% éster à (60°C)	% éster à (80°C)
10 min	6,07	29,85	2,61
20 min	16,31	66,71	4,07
30 min	37,10	14,13	---
60 min	44,84	19,10	6,60
3 h	57,93	60,85	67,28
6 h	81,87	72,17	63,80
12 h	88,90	65,19	77,57
24 h	94,11	73,43	60,48

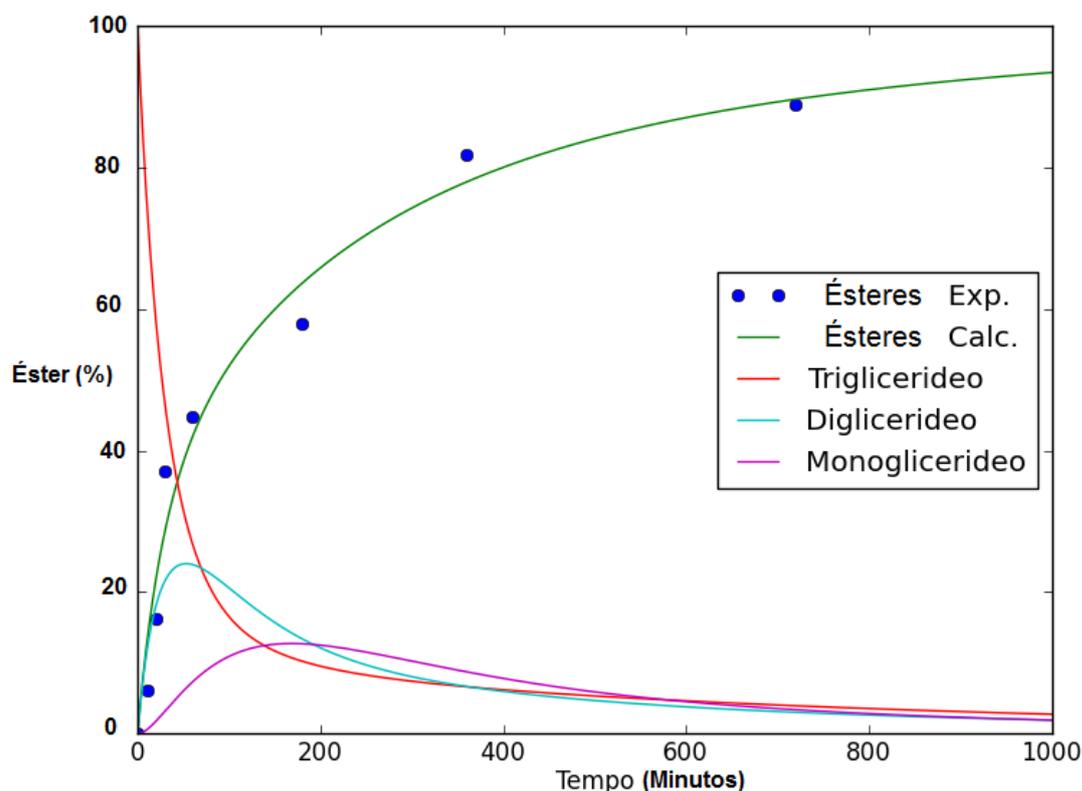
A maior conversão obtida foi no tempo de 24 horas na temperatura de 40°C com rendimento de 94,11%. Isto confirma que a cinética das reações em meio heterogêneo são mais lentas que aquelas que ocorrem em sistemas alcalinos homogêneos; essas, geralmente atingem a máxima conversão nas proximidades da primeira hora de reação, evidenciando seu tempo reduzido de reação em comparação aos sistemas catalíticos heterogêneos.

O efeito do aumento de temperatura para avaliar as cinéticas das reações a 60 °C e 80 °C demonstrou não ser satisfatório, uma vez que houve diminuição no teor de ésteres produzidos sendo 73,43% e 60,48% respectivamente.

O resultado do aumento da temperatura permite a conclusão e a constatação do que já foi assinalado por RAMOS, (2011), sobre o fato de que o aumento da temperatura nem sempre favorece a cinética da reação. Existem processos que privilegiam maiores rendimentos com o emprego de temperaturas mais brandas, como 30 ou 40 °C. Possivelmente, em alguns casos, o aumento de temperatura não favorece apenas a cinética da reação desejada como também a de reações concorrentes.

#### 4.4. Modelagem da cinética da reação de transesterificação para óleo de frango bruto empregando CaO.

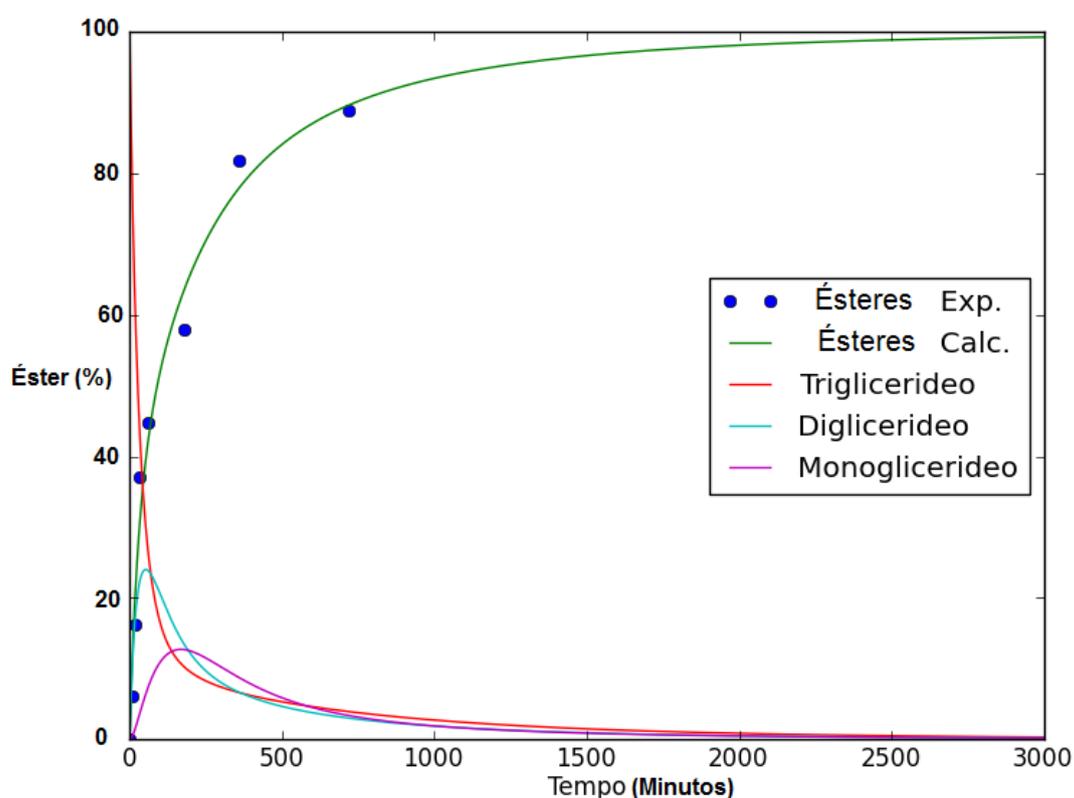
Os resultados do teor de éster experimental, éster calculado e as concentrações de monoglicerídeo, diglicerídeo e triglicerídeo são apresentados na Figura 19.



**Figura 19** – Resultado da modelagem cinética para o óleo de frango bruto empregando CaO como catalisador na temperatura de 40 °C.

Pela avaliação dos resultados apresentados na Figura 19, constata-se que o modelo representou satisfatoriamente os dados do experimento. Os ésteres calculados e experimentais sofreram pequenos desvios nos pontos 3 e 6 horas, voltando a coincidir acentuadamente no ponto 12 horas, evidenciando que o modelo proposto é adequado para a transesterificação do óleo bruto de frango empregando CaO como catalisador.

Porém, analisando a Figura 19, aprecia-se que até o ponto 12 horas (720 minutos) a reação não parece ter atingido o equilíbrio. Com isso, estendeu-se a previsão, (ésteres calculados), para até 50 horas (3000 minutos) de reação. Com essa previsão o valor de éster calculado se aproximou de 100%. Por essa razão optou-se por realizar a reação com o ponto de 24 horas (1440 minutos); para verificar se de fato o teor de ésteres aumentaria, tendendo ao equilíbrio. Com base na precisão desse modelo o teor de ésteres aumentou de 88,90% (12 horas de reação) para 94,11% (em 24 horas de reação) evidenciando a validade do modelo proposto.



**Figura 20** – Resultado da previsão da modelagem cinética para o tempo de 3000 min. do óleo de frango bruto empregando CaO como catalisador.

O tempo estipulado das reações neste estudo para promover as reações de transesterificação dos óleos bruto e neutro foi de 5 horas. Ainda, na Figura 19 e Figura 20, constata-se que em até 03 horas de reação obtém-se um considerável rendimento, (próximo a 60%). Foi observado, pelo modelo proposto, que em até 24 horas de reação o equilíbrio ainda não é atingido. No entanto, não foi realizado reações com pontos em tempos mais elevados, (36 e 48 horas), uma vez que a grande maioria dos processos industriais não privilegia tempos relativamente altos para a produção de biodiesel.

#### **4.5. Resultados de alguns parâmetros físico-químicos avaliados**

Um dos parâmetros avaliados e de elevada importância técnica sobretudo para uso de biodiesel em determinadas regiões do Brasil, (dependente do clima nesse caso), é o índice de iodo. Esse pode ser um parâmetro extremamente importante a ser avaliado quando se pretende produzir ésteres de matéria-prima animal como o sebo puro. Índice de iodo baixo indica pouco teor de insaturações no óleo, significando que esse biodiesel pode operar com problemas em temperaturas mais baixas. Recentemente alguns casos foram relatados com os biodieseis produzidos com gorduras, (em especial o sebo bovino), relacionando o clima frio às causas de solidificação e entupimento destes (BIODIESELBR, 2009).

Segundo CRUZ *et al.*, (2009), a viscosidade a (40 °C), se faz importante uma vez que o biodiesel proporciona maior lubrificidade que o óleo diesel. O biodiesel, portanto, possui maior viscosidade que o óleo diesel. Por outro lado, suas estruturas moleculares são mais simples que o do seu precursor, os triglicerídeos, tornando o biodiesel com menor teor de viscosidade; Tabela 19. Por essa razão o biodiesel apresenta bons resultados quando em combustão, não formando depósitos residuais nas partes inferiores do motor; o mesmo não ocorre com o óleo vegetal *in natura* quando queimado em motores a combustão; Figura 9, secção 2.5.

A massa específica dos ésteres produzidos, (embora não tenham atingido o limite de 96,5% em éster), ficaram dentro dos padrões de exigibilidade da ANP que situa-se na faixa de 850-900 kg.m<sup>-3</sup>. Os seus precursores (óleos) apresentaram uma densidade um pouco acima. Essa análise é exigida

principalmente quando o biodiesel produzido completou um mês após sua certificação e ainda não foi comercializado. De acordo com CUNHA *et al.* (2009), extrapolado esse prazo, deverá ser realizada nova análise da massa específica a 20 °C e se houver diferença inferior a 3,0 kg.m<sup>-3</sup> em relação ao valor do certificado, deverão, dessa vez, analisar novamente os parâmetros (água, índice de acidez e estabilidade à oxidação), e caso o valor da diferença da massa específica seja superior a 3,0 kg.m<sup>-3</sup> todos os parâmetros de qualidade deverão ser reavaliados.

O teor de cinzas da matéria-prima de origem para a produção de ésteres apresentou-se superior ao limite máximo permitido para os ésteres pela ANP. Nesse sentido, deve-se procurar determinar algum contaminante proveniente no processo gerador da matéria-prima; ao mesmo tempo, desenvolver tratamento adequado que promova a diminuição desse teor elevado de cinzas à níveis permitidos de acordo com o padrão exigido. Um dos prováveis motivos para estes elevados valores foi a contaminação com sódio (Na) da neutralização do óleo, ou mesmo da lixiviação do catalisador (CaO). Realizou-se o teor de cinzas para o óleo neutro e para as amostras de ésteres oriundos de óleo neutro e óleo bruto, ambos com as amostras que receberam os maiores e menores teores (% m/m) de catalisador no planejamento. Os resultados assinalaram, embora análises mais específicas como a (espectrometria de absorção atômica) deveriam ser realizadas para uma confirmação tecnicamente mais adequada; no entanto, os resultados apontaram, no mínimo, a possibilidade de ter ocorrido dissolução de (Ca) no meio reacional. Tal evidência fica clara uma vez que o óleo neutro apresenta redução no teor de cinzas e ambos os ésteres de óleo de frango bruto e óleo de frango neutro apresentaram maior teor de cinzas se comparado com a matéria-prima de origem. Outra preocupação seria quanto à lavagem do óleo com solução de NaOH. Poderia estar restando traços do metal (Na) e este paralelamente desenvolver catálise homogênea. No entanto, ao realizar o teor de cinzas do óleo neutro verificou-se que o teor de cinzas diminuiu, tendo o tratamento do óleo removido alguma impureza constituinte do óleo bruto; o que não significa que não estaria restando traços de sódio no óleo neutralizado. Importante ressaltar que os teores de cinzas encontrados, estão acima dos exigidos pela ANP.

O aumento do teor de cinzas nas amostras de ésteres que receberam menor e maior porcentagem mássica de catalisador, cujos valores são apresentados na Tabela 19, são indícios de que houve lixiviação.

A Tabela 19 apresenta alguns ensaios estendidos também para os ésteres obtidos (com bons rendimentos), embora estes não tenham teores mínimos de 96,5% (obrigatório pela ANP e considerado fundamental para ser denominado biodiesel). No entanto, pela comparação entre os resultados apresentados na Tabela 11 constatam-se as diferenças das características das matérias-primas com seus respectivos ésteres e parâmetros de exigibilidade da ANP.

**Tabela 19** – Especificação da ANP para biodiesel (B100), e os respectivos parâmetros avaliados dos ésteres de óleos de frango.

<b>Parâmetro</b>	<b>Biodiesel/ANP Ésteres</b>	<b>Biodiesel (ANP)</b>	<b>Ésteres de Óleo de frango (Bruto)</b>	<b>Ésteres de Óleo de frango (Neutro)</b>
Acidez (mg KOH/g), máx.		0,50	0,39	0,27
Umidade (%), máx.		0,050	---	---
Iodo (I <sub>2</sub> /100g)		Anotar	81,00	95,00
Viscosidade (40 °C) (mm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )		3 – 6	8,02	5,46
Massa específica Kg.m <sup>-3</sup>		850 – 900	880	879
Cinzas (%), máx.		0,020	<sup>(A)</sup> 0,32 <sup>(B)</sup> 0,68	<sup>(A)</sup> 0,12 <sup>(B)</sup> 0,16
Éster (%)		96,5%	88,90	83,00

<sup>(A)</sup> Amostra do planejamento que recebeu a menor massa de catalisador.

<sup>(B)</sup> Amostra do planejamento que recebeu a maior massa de catalisador.

A análise dos dados obtidos nos permite concluir que para os parâmetros avaliados os ésteres de óleo neutro estão em maior conformidade com os parâmetros sugeridos pela ANP. Dos parâmetros avaliados, apenas o teor de cinzas para ambos os ésteres está acima do permitido. Para o éster de óleo de frango bruto, a viscosidade ficou superior ao sugerido pela ANP. Entretanto, se considerar que quanto menor o índice de lodo menor será as emissões de NO<sub>x</sub>, contata-se que o éster de óleo bruto apresenta uma pequena vantagem para neste quesito (KNOTHE, 2006).

#### 4.6. Lixiviação/Solubilidade do catalisador

Nos ensaios de lixiviação, (embora não seja descartada a hipótese de que tenha ocorrido perdas mecânicas de catalisador para as paredes do reator; uma vez que o mesmo ficava levemente esbranquiçado após sucessivas lavagens com metanol); nesse sentido, com o intuito de avaliar essa possibilidade, colocava-se o balão em estufa. Mesmo quando seco o balão apresentava-se levemente esbranquiçado; sinalizando a possível presença de traços de catalisador perdidos durante o ensaio.

O teor de catalisador solubilizado foi da ordem de 5,17 mg de CaO por 100 g de metanol. Tal massa representa 0,2873% de parcela lixiviável.

O resultado deste estudo pronuncia a importância de avaliar rigorosamente a real natureza da catálise ocorrida. Preliminarmente objetivou-se puramente por um processo de natureza totalmente heterogênea; no entanto, no decorrer deste estudo, notou-se a natureza lixiviável do catalisador em questão.

Nesse sentido, muito ainda se deve ser analisado de trabalhos que empregaram catalisadores sólidos, muitas vezes ditos heterogêneos; (sobretudo aqueles que possuem metais da família 1A e 2A em sua estrutura).

## 5. CONCLUSÕES

Este estudo valeu-se da utilização de catalisadores heterogêneos para promover a produção de biodiesel via transesterificação do óleo de frango bruto e do óleo de frango neutro.

As conclusões primordiais obtidas do desenvolvimento deste estudo foram às seguintes:

- Dos três grupos de catalisadores selecionados inicialmente (resinas, argilas e óxidos), nas condições preliminares: razão molar metanol:óleo de 9:1, temperaturas de 60 °C e 80 °C, 5% (m/m) de catalisador em relação a massa de óleo e tempo reacional de 5 horas, os rendimentos mais satisfatórios foram para o grupo dos óxidos em particular para o óxido de cálcio (CaO).
- Os resultados assinalaram que o pré-tratamento do óleo de frango para a conversão em ésteres é desnecessário; apenas melhora algumas propriedades físico-químicas dos ésteres.
- As máximas conversões obtidas no planejamento experimental foram em torno de 79,80% de éster para o óleo de frango bruto e, 83,00% de éster para o óleo de frango neutro, com tempo reacional de 5 horas.
- O modelo matemático proposto para descrever a cinética da reação em relação à taxa de conversão de ésteres mostrou-se satisfatório.
- O catalisador testado sinalizou a ocorrência de lixiviação para o meio reacional, promovendo, em alguns casos, reações paralelas e/ou de saponificação do material. Tal conclusão deve ser minuciosamente investigada, uma vez que algumas atribuições podem estar sendo precipitadamente errôneas ao denominar que catalisadores sólidos promovam de fato catálise puramente heterogênea.

- O teor de cinzas acentuou a hipótese de estar ocorrendo lixiviação do catalisador no meio reacional, uma vez que ocorreu aumento da porcentagem de cinzas nas amostras que receberam maiores % mássicas de catalisador nos experimentos.
- De maneira geral, os resultados obtidos neste trabalho mostraram que é possível obter consideráveis rendimentos em ésteres utilizando matéria-prima residual (óleo de frango) e empregando um catalisador de baixo custo. É necessário, no entanto, estudos mais avançados para propiciar rendimentos em éster acima de 96,5% e, de preferência, em tempo relativamente menor ao de 24 horas. A catálise homogênea tem vantagem sob o aspecto tempo reacional, todavia, a catálise heterogênea tem como vantagens possuir processos mais simples de separação, produtos e co-produtos mais puros, reuso de materiais empregados no processo, utilização de matérias-primas de menor qualidade e, portanto, menor custo.

## 5.1. Sugestões para trabalhos futuros

Com o interesse em dar continuidade a esta investigação, sugere-se que sejam realizados novos estudos avaliando e considerando os seguintes aspectos:

1. Avaliar a possibilidade da transesterificação do óleo de frango empregando o etanol como o álcool da reação.
2. Elaborar um estudo do custo de produção para o biodiesel de óleo de frango utilizando CaO como catalisador e comparar com os custos tradicionalmente empregados pelas indústrias.
3. Elaborar uma forma adequada de recuperação do catalisador (CaO).
4. Analisar adequadamente e quantificar rigorosamente o teor de (Ca) que é lixiviada durante o processo de transesterificação, bem como, as implicações que isso pode trazer para os processos industriais de produção de biodiesel.
5. Estudar a possibilidade de compactar, (peletizar) e/ou impregnar o CaO em alguma superfície, afim de promover uma recuperação mais fácil, e realizar posteriores análises das implicações cinéticas e de lixiviação.
6. Evitar o desenvolvimento de condições reacionais severas, sem reator adequado, afim de evitar perdas de metanol pelo sistema, entre outros.
7. Avaliar outras variáveis reacionais, utilizando um reator mais específico, tipo autoclave de aço inoxidável, que possibilite a realização de reações em condições mais severas.

## **BIBLIOGRAFIA BÁSICA**

ABRAMOVAY, R. **Biocombustíveis – A Energia da Controvérsia**. São Paulo: Editora SENAC, 2009. 184p.

ABRAMOVAY, R.; MAGALHÃES, R. **O acesso dos agricultores familiares aos mercados de biodiesel: parcerias entre grandes empresas e movimentos sociais**. FIPE, FEA-USP Consultorias, junho de 2007.

ANP – **Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis**. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br>>. Acesso em maio de 2012.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DOS PRODUTORES E EXPORTADORES DE FRANGOS – ABEF. **Relatório Anual 2010/2011**. Disponível em: <<http://www.abef.com.br>>. Acesso em maio de 2012.

ÁVILA, M. T. **Alternativas e eficiência da utilização de óleos vegetais e misturas em motores do ciclo diesel**. EMBRAPA, Londrina-PR, 2010.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I.S. & BRUNS, R.E. **Como fazer experimentos**. 2ª. Ed. – Campinas, SP: Editora da Unicamp, 2007.

BELLAVER, C.; ZANOTTO, D. **Parâmetros de Qualidade em Gorduras e Subprodutos Protéicos de Origem Animal**. APINCO 2004, Santos SP.

BOEY, P.L.; MANIAM, G. P.; ALI, D. M. H. **Crab and Cockle Shells as Catalysts for the Preparation of Methyl Esters from Low Free Fatty Acid Chicken Fat**. J Am Oil Chem Soc (2011), 88:283–288.

BONOMETO, R. P. **Análise Energética do Processo Experimental de Produção de Biodiesel a Partir de Óleo de Frango**. Dissertação (Mestrado em Agronomia), UNESP, Botucatu-SP, 2009.

BRITO, A. BORGES, M. E. ARVELO, R. GARCIA, F. DIAZ, M. C. OTERO, N. **Reuse of Fried Oil to Obtain Biodiesel: Zeolites Y as a Catalyst.** International Journal of Chemical Reactor Engineering, v.5, 2007.

CALADO, V., & MONTGOMERY, D. **Planejamento de Experimentos usando o Statistica.** E-papers. Rio de Janeiro, Brasil, 2003.

CAMPOS, M. **De olho no Biodiesel.** In.: **Revista Combustíveis.** V.41, p.40-43, Agosto 2006.

CARVALHO, P. T. **Balço de Emissões de Gases de Efeito Estufa de Biodiesel Produzido a Partir de Soja e Dendê no Brasil.** Dissertação (Mestrado em Planejamento Energético), UFRJ/COPPE, 2012.

CASTELLANELLI, C. A. **Estudo da Viabilidade de Produção de Biodiesel, Obtido do óleo de Fritura Usado, na Cidade de Santa Maria-RS.** Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção), UFSM, 2008.

CASTRO, B. C. S. **Otimização das condições de transesterificação e caracterização dos rejeitos dos óleos de fritura e de peixe para obtenção de biodiesel.** Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2009.

ALPTEKIN, E.; CANAKCI, M. **Optimization of pretreatment reaction for methyl ester production from chicken fat.** Fuel vol.89, p. 4035-4039, 2010.

CENTRO NACIONAL DE REFERÊNCIA EM ENERGIA DE BIOMASSA – CENBIO. **Banco de dados de biomassa no Brasil, 2003.** Disponível em: <<http://cenbio.iee.usp.br>>. Acesso em abril de 2012.

CHIU, M.C., GIOIELLI, L.A. **Conteúdo de gordura sólida da gordura abdominal de frango, de suas estearinas e de suas misturas binárias com toucinho.** Campinas – SP, 2002.

CORDEIRO, C. S. **Compostos Lamelares como Catalisadores Heterogêneos em Reações de (Trans)Esterificação (M)Etílica**. Tese (Doutorado em Química) UFPR, 2008.

CUNHA, M. E. **Caracterização de biodiesel produzido com misturas binárias de sebo bovino, óleo de frango e óleo de soja**. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal do rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.

CRESTANA, S. **Matérias-Primas para Produção do Biodiesel: Priorizando Alternativas**. EMBRAPA, São Paulo-SP, 2005.

CRUZ, R. S.; LÔBO, I.P.; FERREIRA, S. L. C. **Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos**. Quim. Nova, Vol. 32, No. 6, 2009.

DABDOUB, M. J.; BRONZEL, J. L. **Biodiesel: Visão crítica do status atual e perspectivas na academia e na indústria**. Quím. Nova. 2009, V. 32, p. 776-792.  
DALL'AGNOL, A. **A Embrapa e o Agronegócio Brasileiro**. Embrapa Soja, Londrina-PR, 2010.

DANTAS, H. J. **Estudo termoanalítico cinético e reológico de biodiesel derivado do óleo de algodão (Gossypium hisutum)**. Dissertação (Mestrado em Química) UFPB, João Pessoa, 2006.

DE BONI, L. A. B.; GOLDANI, E. **Manual básico para o preparo de biodiesel**. Grupo Tchê Química, 2006.

DEMIRBAS, A. **Biodiesel A Realistic Fuel Alternative for Diesel Engines**. Ed. Springer, 214 p., 2008.

DOMINGOS, A. K. **Produção de biodiesel via catálise heterogênea**. Tese (Doutorado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, Escola de Química - EQ, Rio de Janeiro, 2010.

ENCARNAÇÃO, A. P. G. **Geração de Biodiesel pelos Processos de Transesterificação e Hidroesterificação, Uma Avaliação Econômica.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal de Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

FACCIO, C. **Estudo da produção de ésteres etílicos a partir da alcoólise de óleos vegetais.** Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos), Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões – URI, Erechim, RS, 2004.

FAPESP – **Um futuro com energia sustentável: iluminando o caminho.** InterAcademy Council Academia Brasileira de Ciências, São Paulo: Academia Brasileira de Ciências, 2010.

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.

FONTANA, J. D. **Biodiesel para leitores de 9 a 90 anos.** Curitiba: Editora UFPR e UTFPR, 2011. 253p.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. **Oil Market Report.** IEA, 2000. Disponível em: <<http://www.iea.org>>. Acesso em: dezembro de 2011.

GOLDEMBERG, J.; LUCON, O. **Energias renováveis: um futuro sustentável.** REVISTA USP, São Paulo, n.72, p. 6-15, dezembro, 2006.

GOLDEMBERG, J.; NIGRO, F. E. B., COELHO, S. T. **Bioenergia no Estado de São Paulo: Situação Atual, Perspectivas, Barreiras e Propostas.** São Paulo: Imprensa Oficial do Estado de São Paulo, 2008.

GOMES, L. S. F. **Potencial de Produção de Biodiesel a Partir do Óleo de Frango nas Cooperativas no Oeste do Paraná.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola), UNIOESTE – Cascavel-PR, 2005.

GOMES, L.; SOUZA, S.; BARICCATTI, R.; SOUZA, J. **Potencial de produção de Biodiesel a partir do óleo de frango nas cooperativas do oeste do Paraná.** *Varia Scientia*, 4, 133-146 (2004).

HINRICHS, R. A.; KLEINBACH, M. **Energia e Meio Ambiente.** [Tradução técnica VICHI, F. M.; MELLO, L. F.] – São Paulo: Pioneira Thomson Learning, 2003.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz. V.1.: Métodos Químicos e Físicos para Análise de Alimentos**, 3. ed. São Paulo: IMESP, 1985.

JEFFERY, G. H.; BASSETT, J.; MENDHAM, J.; DENNEY, R. C. **Vogel Análise Química Quantitativa.** 5ª edição. Editora LTC. 712 p., 1992.

KANSEDO, J.; LEE, K. T.; BHATIA, S. **Biodiesel production from palm oil via heterogeneous transesterification.** *Biomass and Bioenergy*. n. 33, p. 271-276, 2009.

KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P. **Manual de biodiesel.** Tradução: RAMOS, L.P. Ed. Edgard Blucher; São Paulo, 2006.

KOUZU, M., YAMANAKA, S. Y., HIDAKA, J. S., TSUNOMORI, M. **Heterogeneous catalysis of calcium oxide used for transesterification of soybean oil with refluxing methanol.** *Appl Catal.* N.94, 2009.

KUSDIANA D. SAKA S. **Kinetics of transesterification in rapeseed oil to biodiesel fuel as treated in supercritical metanol.** *Fuel*, vol. 80, pags. 693-698, 2001.

LEÃO, L. S. **Estudo empírico e cinético da esterificação de ácidos graxos saturados sobre o ácido nióbio.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) UFRJ, 2009.

LIMA, P. C. R. **O biodiesel e a inclusão social**. Consultoria Legislativa da Câmara dos Deputados, 2004. 34p.

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.

LUCENA, T. K. **O Biodiesel na matriz energética brasileira**. Monografia (Graduação em Economia), UFRJ, 2004.

MA, F.; HANNA, M. A.; **Biodiesel Production: a Review**. Bioresource Technology, 70, 1-15, 1999.

MAPA – Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Plano Nacional de Agroenergia 2006-2011**. Brasília: Embrapa Informação Tecnológica, 2006.

MARVULLE, V. **A especificação brasileira de biodiesel: aspectos críticos e sua avaliação**. Instituto de Recursos naturais/UNIFEI, 2006.

MAZIEIRO, J.V.G. CORRÊA, I.M. ÚNGARO, M.R. BERNARDI, J.A. STORINO, M. **Desempenho de um motor Diesel com Óleo Bruto de Girassol**. Revista Brasileira de Agrociência, 2007, p.249-255.

MEHER, L.C., SAGAR, V. NAIK, S.N. **Technical aspects of biodiesel production by transesterification – a review**. Renewable and Sustainable Energy Reviews. V.10, Nº. 3, P. 248-268, 2006.

MIKI, A. F. C. **Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel – PNPB: Do discurso à prática**. Dissertação (Mestrado em Geografia), FURG, 2009.

MDA – Ministério do Desenvolvimento Agrário. **O que é o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB)?** Disponível em: <<http://www.mda.gov.br>> Acesso em Maio de 2012.

MOREIRA, A. L. V. **Produção de Biodiesel a partir de gordura de frango**. Dissertação (Mestrado Integrado em Engenharia Química), FEUP – Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto, 2009.

MORETTO, E.; FETT, R. **Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos**. São Paulo: Livraria Varela, 1998.

MOTHÉ, C. G., et al. **Biodiesel obtido a partir de rejeito de gordura animal**. II Congresso Brasileiro de Plantas e Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel, 2005.

NETO, M. **Usinas de Biodiesel no Brasil**. Big Frango, Rolândia-PR. Disponível em: <<http://usinasbr.blogspot.com.br/2008/04/big-frango-rolndiapr.html>> Acesso em outubro de 2012.

PARENTE, E. J. S. **Biodiesel – Uma aventura tecnológica num país engraçado**. TECBIO, Fortaleza, 2003.

PENTEADO, M. C. P. S. **Identificação dos gargalos e estabelecimento de um plano de ação para o sucesso do programa brasileiro de biodiesel**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Automotiva), USP, 2005.

PETROBRAS. **Biocombustíveis: 50 perguntas e respostas sobre este novo mercado**. Petrobras/MME, 2007.

PINTO, A. C.; GUARIEIRO, L. L.; REZENDE, M. J.; RIBEIRO, N. M.; TORRES, E. A.; LOPES, W. A.; PEREIRA, P. A. P.; ANDRADE, J. B. **Biodiesel: An Overview**. Journal Brazilian Chemical Society, v.16, 1313-1330, 2005.

PRATES, C. P. T.; PIEROBON, E. C.; COSTA, R. C. **Formação do mercado de biodiesel no Brasil**. *BNDES Setorial*, Rio de Janeiro, n. 25, mar. 2007.

QUINTELLA, C.M.; TEIXEIRA, L.S.G.; KORN, M.G.A.; COSTA NETO, P.R.; TORRES, E.A.; CASTRO, M.P.; JESUS, C.A.C. **Cadeia do biodiesel da**

**bancada à indústria: uma visão geral com prospecção de tarefas e oportunidades para P&D&I.** Química Nova, v. 32, n. 3, p. 793-808, 2009.

RAMOS, L.P. **Sobre a Definição Técnica do Biodiesel.** Revista BiodieselBR. Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com/colunistas/ramos/definicao-tecnica-biodiesel.htm>> Acessado em Julho de 2012.

RAMOS, L.P.; DOMINGOS, A.K.; KUCEK, K.T.; WILHELM, H.M. **Biodiesel: Um projeto de sustentabilidade econômica e sócio-ambiental para o Brasil.** Biotecnologia: Ciência e Desenvolvimento, v.31, p.28-37, 2003.

RAMOS, L. P.; SILVA, F. R.; MANGRICH, A. S.; CORDEIRO, C. S. **Tecnologias de Produção de Biodiesel.** Revista Virtual de Química. Vol. 3, Nº 5, p. 385-405, 2011.

ROCHAEL, D. M. **Participação dos insumos e influência da venda dos subprodutos no custo de produção do biodiesel.** Artigo, UFMG.

RODRIGUES, R. A. **Biodiesel no Brasil: Diversificação Energética e Inclusão Social com Sustentabilidade.** IN: FERREIRA, J. R.; CRISTO, C.M.P.N. (coord). O Futuro da Indústria: Biodiesel - Coletânea de artigos. Brasília: MDIC-STI/IEL, 2006. 145 p.

RODRIGUES, K. F.; FRAGA, A. C. **Potencialidade da Gordura de Frango para a Produção de Biodiesel.** Artigo, UNICAMP, 2006.

RODRIGUES, M. I., IEMMA, A. F. **Planejamento de experimentos e otimização de processos: uma estratégia seqüencial de planejamentos.** Casa do Pão Editora. Campinas, SP. 2005.

SANTOS, A. F. X. G. **Catalisadores Heterogêneos para a Produção de Biodiesel – Metanólise do Óleo de Soja sobre Hidrotalcites de Magnésio e Alumínio Modificadas.** Dissertação (Mestrado em Engenharia do Ambiente), Universidade Técnica de Lisboa, 2007.

SECCO, W. **Produção de biodiesel a partir da gordura de frango**. Dissertação (Trabalho de Diplomação) UTFPR, Pato Branco, 2008.

SCROCCARO K. I. **Impregnação de Heteropoliácidos em Sílica para Esterificação do Ácido Estearico com Metanol**. Dissertação (Mestrado em Química), UFPR, 2009.

SILVA, C.; WESCHENFELDER, T. A.; ROVANI, S.; CORAZZA, F. C.; CORAZZA, M. L.; DARIVA, C.; OLIVEIRA, J. V. **Continuous Production of Fatty Acid Ethyl Esters from Soybean Oil in Compressed Ethanol**. Ind. Eng. Chem. Res. n 46, p 5304-5309, 2007.

SILVA, C. C. M.; SILVA, M. V. L. e SANTOS, J. R. **Estudo das características físico-químicas de ésteres etílicos obtidos a partir do óleo de mamona, Ricinus communis L.** 28ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Poços de Calda-MG, 2005.

SILVA, F. R.; **Produção de Ésteres Metílicos Utilizando Catalisadores à Base de Bismuto**. Dissertação (Mestrado em Química), UFPR, 2009.

SILVA, J. B.; RODRIGUES, J. A. J., NONO, M. C. A. **Caracterização de Materiais Catalíticos**. Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologia Espaciais) INPE – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2008.

SOARES, S. M. ; LUNA, F. V. ; CRUZ, R. S. **Produção de Biodiesel usando MgO Modificado como Catalisador**. In: I Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel, 2006, Brasília. I Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel, 2006. v. II. p. 3-366.

SOLDI, R. A.; OLIVEIRA, A. R. S.; RAMOS, L. P.; OLIVEIRA, C.; APARECIDA, M. **Estudo de Catalisadores Heterogêneos Ácidos na Metanólise do Óleo de Soja**. Artigo, II Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia do Biodiesel, 2007.

SPRINGMAN, P. **“Biodiesel de gordura de frango”**. Intech Engenharia & Meio Ambiente, 2006.

SCHUCHARDT, U.; GARCIA, C. M.; TEIXEIRA, S.; MARCINIUK, L. L. **Matérias-primas alternativas para produção de biodiesel por catálise ácida** Artigo, I Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia do Biodiesel, 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.

SUAREZ, P. A.Z., & MENEGHETTI, S. M. **70º Aniversário do biodiesel em 2007: Evolução histórica e situação atual no Brasil**. Química Nova, v.30, 2068-2071, 2007.

SUAREZ, P.A.Z.; SANTOS, A.L.F.; RODRIGUES, J.P.; ALVES, M.B. **Biocombustíveis a partir de óleos e gorduras: desafios tecnológicos para viabilizá-los**. Quím. Nova 2009, Vol. 32, No 3, 768-775.

TAPANES, N. C. O.; ARANDA, D.A.G.; CARNEIRO, J. W. M. **Produção de Biodiesel do Óleo de Pinhão Manso. Modelagem da Cinética**. II Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel, 2007, Brasília.

TOLMASQUIM, M. T.; GUERREIRO, A.; GORINI, R. **Matriz Energética Brasileira – Uma prospectiva**. Novos Estudos, novembro, 2007.

TYSON, K. S. **Biodiesel handling and use guidelines**. National Renewable Energy Laboratory, 2001.

VANTAGENS DO BIODIESEL DE SEBO. Disponível em: <http://biodieselbr.com/blog/donato/2009/10-vantagens-biodiesel-sebo/>. Acesso em: 03/05/2012.

VELJKOVIC, V. B.; STAMENKOVIC, O. S.; TODOROVIC, Z. B.; LAZIC, M. L.; SKALA, D. U. **Kinetics of sunflower oil methanolyses catalyzed by calcium oxide**. Fuel, n. 88, p 1554-1562, 2009.

VISENTAINER, J.V.; FRANCO, M.R.B. **Ácidos graxos em óleos e gorduras: identificação e quantificação.** Biblioteca Central – UEM, Maringá-PR, 2006.

WUST, E. **Estudo da viabilidade técnico-científica da produção de biodiesel a partir de resíduos gordurosos.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental), FURB, 2004.

XIE, W, HUANG, X. **Synthesis of biodiesel from soybean oil using heterogeneous KF/ZnO catalyst.** Catalysis Letters, 2006, pg. 107.

ZABETI, M., WAN, D. W., AROUA, M. K. **Activity of solid catalysts for biodiesel production: a review.** Fuel Process Technol. n. 90., p. 770–777, 2009.

ZANETTE, A. F. **Estudo da transesterificação do óleo de pinhão-manso empregando catalisadores heterogêneos.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), UNIOESTE, 2010.