



Universidade Federal da Paraíba
Centro de Ciências Exatas e da Natureza
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

TESE DE DOUTORADO

"OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL METÁLICO DO SEBO BOVINO APLICANDO UM DELINEAMENTO COMPOSTO CENTRAL ROTACIONAL (DCCR) E A AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE TERMICA"

KÁTIA REGINA MARQUES MOURA

SAPIENTIA ÆDIFICAT

João Pessoa – PB - Brasil

Fev - 2008



Universidade Federal da Paraíba
Centro de Ciências Exatas e da Natureza
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

TESE DE DOUTORADO

"OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL METÁLICO DO SEBO BOVINO APLICANDO UM DELINEAMENTO COMPOSTO CENTRAL ROTACIONAL (DCCR) E A AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE TERMICA"

Kátia Regina Marques Moura*

Tese apresentada ao Programa de Pós Graduação em Química, do Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal da Paraíba, em cumprimento às exigências para obtenção do título de Doutora em

Orientadores: Prof. Dr. Antonio Gouveia de Souza
Prof. Dr. Fernando Carvalho Silva

*Bolsista: CNPq

João Pessoa – PB

Fev - 2008

M9290 Moura, Kátia Regina Marques.

Otimização do processo de Produção de biodiesel metílico do sebo bovino aplicado um deliamento composto central rotacional (DCCR) e a avaliação da estabilidade térmica/ Kátia Regina Marques Moura. João Pessoa, 2008.

126p.

Orientadores: Antonio Gouveia de Souza e Fernando Carvalho Silva

Tese (doutorado) – UFPB/CCEN

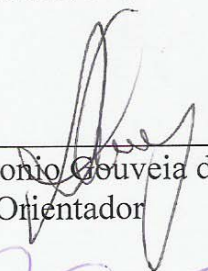
1. Biodiesel (combustível). 2. Sebo bovino. 3. Transesterificação. 4. Estabilidade Térmica.

UFPB/BC

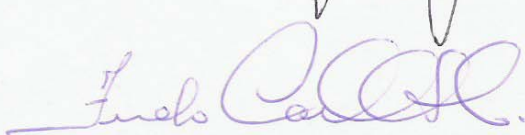
CDU: 662.756.3(043)

Otimização do Processo de Produção de Biodiesel Metílico do Sebo Bovino Aplicando um Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) é Avaliação da Estabilidade Térmica.

Aprovada pela banca examinadora:



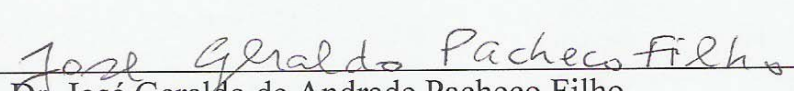
Prof. Dr. Antonio Gouveia de Souza
Orientador



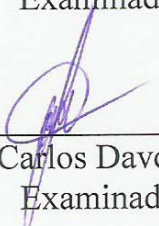
Prof. Dr. Fernando Carvalho Silva
2º. Orientador



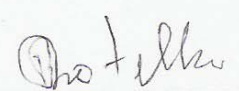
Profª. Drª. Ieda Maria Garcia dos Santos
Orientadora/Presidente



Prof. Dr. José Geraldo de Andrade Pacheco Filho
Examinador



Prof. Dr. Carlos Davdson Pinheiro
Examinador



Prof. Dr. José Regis Botelho
Examinador

DEDICATÓRIA

A meu pai **Deocleciano Vespúcio Marques Neto**, que com sacrifício desdobrou-se para oferecer aos filhos todas as oportunidades de crescimento. Ele nos educou para a vida, com a lição fundamental de que a força de vontade e a perseverança são os segredos das grandes realizações.

A minha mãe **Conceição de Maria Silva Marques**, meu diamante, que esteve presente em todos os momentos de minha vida, sem sua presença jamais estaria alcançando esse estágio. Seu amor sempre foi incondicional, educando com companheirismo, amizade, equilíbrio e ética.

Aos meus filhos **Danilo** e **Débora** razão de tudo. Deus os colocou em minha vida para os ideais mais elevados, a realização da família e o exercício da maternidade. Tê-los comigo é Graça sobre Graça recebida do Pai.

Ao meu marido **Inácio Filho** pela nossa longa caminhada ajudando-me a tornar possível o impossível sempre com amor, apoio, paciência e compreensão e principalmente pelo incentivo incondicional para mais esse desafio.

Aos meus irmãos **Marquinho, Júnior** e **Fernando** alicerce fundamental em toda a minha história de vida pelo amor, carinho e por me apoiarem e acreditarem em todas as etapas da minha vida.

As minhas cunhadas **Ana Paula** e **Geyza**, que sempre se fizeram presentes na minha vida, por todo o amor, carinho, ajuda e principalmente o incentivo para concretizar este trabalho.

AGRADECIMENTOS

A Deus, que fala ao coração a cada minuto através de sinais sensíveis. A Ele agradeço a manifestação permanente de sua presença em minha vida no qual pude ter inspiração, coragem e motivação. Seria impossível listar todos os nomes que minha alma deve gratidão. Se esquecesse de alguém seria uma grande falta, por isso deixo aqui um terno abraço a todos aqueles com quem venho convivendo nesta existência. No entanto, não posso deixar de agradecer a **Deus** a presença de algumas pessoas em minha vida:

Ao Prof. **Dr. Antônio Gouveia de Souza**, pela forma cordial, elegante e sincera com que me acolheu no Programa de Pós-Graduação em Química da UFPB, pelo incentivo e constante ajuda na condução deste trabalho. Concedeu-me grande oportunidade de crescimento profissional e principalmente, com sua amizade, o crescimento pessoal;

Ao Prof. **Dr. Fernando Carvalho Silva** com quem tive o privilégio de conviver, pelo carinho e pela orientação tão bem transmitida nos momentos mais críticos que possibilitaram elucidar dúvidas e direcionar as pesquisas durante a realização deste trabalho. Exemplo de persistência nas horas mais difíceis. Ficam expressos o meu mais profundo agradecimento e minha admiração por sua confiança e principalmente, por sua amizade;

Ao Prof. **Dr. Sofiane Labidi**, meu sincero agradecimento pelos valiosos conselhos e das longas conversas que foram fonte de energia e inspiração. Pela amizade, incentivo, apoio e principalmente por acreditar na importância e na conclusão deste trabalho. Seu estímulo foi fundamental para esta realização;

A Prof^a **Msc Kiany Brandão** pela valiosa contribuição durante as discussões acerca da realização de todas as etapas que antecederam a conclusão deste trabalho. O meu apreço pela sua amizade e inquestionável capacidade para a pesquisa, sempre com competência e segurança;

Ao Prof. **Dr Victor Elias Mouchrek Filho**, fiel amigo, que sempre esteve ao meu lado acreditando e me dando força para a realização de mais uma etapa na minha vida;

A Prof.^a **Dra. Marta Maria** da UFPB e ao Prof. **Dr Adeilton Pereira Maciel** da UFMA, pela forma sincera com que me acolheram, pela fundamental ajuda e principalmente a amizade durante a realização deste trabalho;

A Prof.^a **Dra Luce Maria Brandão Torres**. Tive o privilégio de trabalhar com ela durante sete anos. Até hoje, já em caminhos diferentes, seu exemplo de figura humana e profissionalismo são meus referenciais e serão sempre lembrados;

Ao Prof. **Dr. Aldir Araújo Carvalho Filho**, meu agradecimento pela sua atenção e valiosos momentos de discussão e esclarecimentos que foram pertinentes e certamente engrandecem este trabalho;

Ao **Marcos Pequeno** do Programa de Pós-Graduação em Química da UFPB, sempre prestativo e atencioso. Sua incansável ajuda foi fundamental durante a realização deste trabalho;

Aos Professores do Programa de Pós-Graduação em Química da UFPB e UFMA, pelos conhecimentos transmitidos durante a condução das disciplinas do curso;

Aos meus amigos que sempre me incentivaram a prosseguir firme na caminhada a qual me propus e em especial, **Aníger Aranha, Alberto Pestana, Joelkson Diniz e Rogério Teles**, pela saudável convivência, pelo companheirismo e pela oportunidade de aumentar meus conhecimentos através da troca de informações;

A todos os amigos e companheiros sem distinção do Laboratório Núcleo de Biodiesel da UFMA, meu especial agradecimento;

Aos colegas do Laboratório de Combustíveis e Materiais da UFPB, em especial **Raul, Nataly, Geuza, Marileide e Manoel**, minha gratidão pelas análises realizadas e ajuda essencial e principalmente pela forma acolhedora e amiga;

A minha família de Recife **Washington, Valéria, Leonardo** e **Antonia**, pelo carinho, apoio e fundamental ajuda, o meu muito obrigada, jamais esquecerei.

O que sabemos é uma gota, o que
ignoramos é um oceano.
(Isaac Newton)

Título: Otimização do processo de produção de biodiesel metílico do sebo bovino aplicando um Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) e a avaliação da estabilidade térmica.

Autora: Kátia Regina Marques Moura

Orientador: Prof. Dr. Antônio Gouveia de Souza

2º Orientador: Prof. Dr. Fernando Carvalho Silva

Resumo

O biodiesel é um biocombustível obtido da transesterificação de triacilglicerídeos que embora seja uma reação simples, pode ser otimizada em função das suas condições experimentais. O sebo bovino é um dos triacilglicerídeos mais importantes e é composto principalmente pelo ácido palmítico, esteárico e oleico. Este trabalho apresenta a otimização do processo de produção do biodiesel metílico de sebo bovino, utilizando um DCCR e MSR. Avaliou-se quatro variáveis (razão gordura: metanol, tempo de reação, teor de KOH e temperatura) em função de duas respostas (rendimento em massa e teor de ésteres). Além disso, realizou-se um estudo da estabilidade térmica do sebo bovino, do biodiesel e das suas misturas ao diesel utilizando as técnicas de TG, DSC, TDMSC e PDSC. Observou-se que as melhores condições para obtenção de um rendimento em massa acima de 89% são razão molar entre 1:8 - 1:10 de gordura:metanol; 1,0 - 2,0% de KOH, 90 - 150 min de reação e temperatura menor que 60 °C. Obteve-se um teor de ésteres, em média, de 98%, quando utilizou-se as seguintes faixas: razão molar gordura:metanol entre 1:8 e 1:10, teor de KOH entre 1,5 e 2,0%, tempo de reação entre 150 e 180 min e temperatura de 60 a 70 °C. O biodiesel obtido nestas condições está de acordo com as normas da Resolução 42/2004 da ANP. Quanto à estabilidade térmica, o sebo bovino se manteve estável até 199,46 °C e o biodiesel até 119,12 °C.

PALAVRAS-CHAVES: Biodiesel, sebo bovino, planejamento experimental, estabilidade térmica.

Title: Optimization of the production process of methanol biodiesel from beef tallow applying a design Composite Central Rotacional (DCCR) and its thermal stability evaluation.

Author: Kátia Regina Marques Moura

Supervisor: Prof. Dr. Antônio Gouveia de Souza

2º Supervisor: Prof. Dr. Fernando Carvalho Silva

Abstract

Biodiesel is a fuel obtained from the transesterification of triacylglycerides. Although it is a simple reaction, its experimental conditions may be optimized. Beef tallow is one of the most important triacylglycerides, and it is mainly composed of palmitic, stearic and oleic acids. The present work presents the optimization of production process of methanol biodiesel from beef tallow, utilizing process DCCR e MSR. Four operation variables were evaluated (fat: methanol ratio, reaction time, KOH content and temperature) as a function of two responses (mass yield and ester content). Besides this, a thermal stability study was undertaken for the beef tallow, the biodiesel and the biodiesel/diesel blends, using the TG, DSC, TDMSC and PDSC techniques. It was observed that the best conditions in order to obtain a mass yield above 89% are fat:methanol molar ratio between 1:8 and 1:10; 1.0 - 2.0% of KOH; 90 - 150 min of reaction time and temperature below 60 °C. An average ester content of 98% was obtained when the following operating ranges were used: fat:methanol molar ratio between 1:8 and 1:10; KOH content between 1.5 and 2.0%; reaction time between 150 and 180 min; reaction temperature from 60 to 70 °C. The biodiesel obtained in these conditions meets the requirements of the standards from the Resolution 42/2004 from ANP (Brazilian regulatory body for petroleum, and biodiesel). In relation to the thermal stability, beef tallow was stable up to 199 °C and biodiesel up to 119 °C.

KEYWORDS: Biodiesel, beef tallow, experimental planning, thermal stability.

Sumário

Resumo	viii
Abstract	ix
Lista de Figuras	xiii
Lista de Tabelas	xv
1. Introdução	1
2. Objetivos	8
2.1 Objetivo Geral	8
2.2 Objetivos Específicos	8
3. Fundamentação Teórica	11
3.1 Biodiesel	11
3.1.1 Definições de biodiesel	12
3.1.2 Especificações do Biodiesel	12
3.1.3 Matérias-primas para a produção de biodiesel	15
3.1.4 Processo de produção de biodiesel	16
3.1.5 Reação de transesterificação	16
3.2 Sebo bovino	20
3.2.1 Especificações do sebo bovino	21
3.2.2 Sebo bovino na produção de biodiesel	22
3.3 Planejamento experimental	25
3.3.1 Planejamento fatorial	26
3.3.2 Delineamento composto central	28
3.3.3 Metodologia de superfície de resposta (MSR)	29
3.4 Estabilidade térmica	32
3.4.1 Análise térmica	32
3.4.2 Termogravimetria	33
3.4.3 Calorimetria exploratória diferencial	35
3.4.4 Calorimetria Exploratória Diferencial com Temperatura Modulada	37
3.4.5 Calorimetria Exploratória Diferencial Pressurizada	37
4. Metodologia	40
4.1 Equipamentos e materiais	40

4.2 Matéria-prima e reagentes	41
4.3 Planejamento experimental	41
4.4 Procedimento geral para produção de biodiesel metílico de sebo bovino	44
4.4.1 Transesterificação metílica do sebo bovino	45
4.4.2 Decantação das fases biodiesel/glicerina	46
4.4.3 Purificação do biodiesel metílico de sebo bovino	47
4.5 Técnicas de caracterização do sebo bovino e do biodiesel metílico de sebo bovino.	48
4.5.1 Análises físico-químicas.	48
4.5.2 Cromatografia gasosa.	49
4.5.3 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho.	51
4.5.4 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear Protônica (RMN ^1H).	51
4.6 Estudo térmico	51
4.6.1 Termogravimetria.	51
4.6.2 Calorimetria exploratória diferencial.	52
4.6.3 Calorimetria Exploratória Diferencial com Temperatura Modulada.	52
4.6.4 Calorimetria Exploratória Diferencial Pressurizada.	52
5. Resultados e Discussão	54
5.1 Cálculo do peso molecular do sebo bovino	54
5.2 Análises físico-químicas do sebo bovino	56
5.3 Cálculo da razão molar gordura:metanol	57
5.4 Planejamento fatorial	58
5.4.1 Rendimento em massa para o biodiesel metílico de sebo bovino	60
5.4.2 Teor de ésteres para o biodiesel metílico de sebo bovino	70
5.5 Caracterizações físico-químicas do biodiesel metílico de sebo bovino	78
5.6 Estudo cromatográfico do biodiesel metílico de sebo bovino	80
5.7 Espectroscopia na região do infravermelho do sebo e do biodiesel metílico de sebo bovino.	82
5.8 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear Protônica (RMN ^1H) do sebo e do biodiesel metílico de sebo bovino.	86
5.9 Estudo térmico do sebo e do biodiesel metílico de sebo bovino	87
5.9.1 Influência da razão de aquecimento	87
5.9.2 Termogravimetria	89
5.9.3 Calorimetria Exploratória Diferencial.	91
5.9.4 Calorimetria Exploratória Diferencial com Temperatura Modulada.	92

5.9.5	Calorimetria Exploratória Diferencial Pressurizada.	95
6.	Conclusões	98
7.	Referências Bibliográficas	102
<i>Anexo I - Resolução ANP nº42</i>		<i>110</i>
<i>Publicações</i>		<i>128</i>

Lista de Figuras

<i>Figura 1 - Estruturas de ácidos graxos de ocorrência natural</i> -----	16
<i>Figura 2 – Esquema da reação geral de transesterificação do triacilglicerídeo.</i> -----	17
<i>Figura 3 - Equações da reação de transesterificação de um triacilglicerídeo com metanol catalisada por hidróxido de potássio.</i> -----	19
<i>Figura 4 - Equação principal da reação secundária durante a transesterificação: reação de saponificação</i> -----	19
<i>Figura 5 - Variação do teor de ácidos graxos no sebo bovino</i> -----	34
<i>Figura 6 - Planejamento estrela 2⁴</i> -----	43
<i>Figura 7 - Esquema do processo utilizado para a produção do biodiesel.</i> -----	44
<i>Figura 8 - Sebo bovino, a temperatura ambiente (a) e a 50 °C (b)</i> -----	45
<i>Figura 9 - Equipamento para reação de transesterificação</i> -----	46
<i>Figura 10 - Decantação da glicerina e do biodiesel</i> -----	46
<i>Figura 11 - Processo de purificação do biodiesel</i> -----	47
<i>Figura 12 - Gráfico de Pareto para o rendimento em massa do biodiesel metílico de sebo bovino.</i> ---	61
<i>Figura 13 - Valores previstos pelo modelo e valores observados no experimento para o rendimento em massa do biodiesel metílico de sebo bovino.</i> -----	66
<i>Figura 14 - Superfícies de respostas e curvas de contorno em função do rendimento em massa de biodiesel metílico de sebo bovino, para Razão gordura:metanol versus KOH (a); KOH versus Tempo (b); Temperatura versus KOH (c); temperatura versus razão gordura:metanol (d); razão gordura:metanol versus tempo (e) e temperatura versus tempo (f).</i> -----	69
<i>Figura 15 - Gráfico de Pareto para o teor de ésteres do biodiesel metílico de sebo bovino.</i> -----	72
<i>Figura 16 - Valores previstos pelo modelo e valores observados no experimento para o teor de ésteres do biodiesel metílico de sebo bovino.</i> -----	75
<i>Figura 17 - Curva de Contorno e Superfícies de Respostas em função do teor de ésteres, para Razão gordura:metanol versus KOH (a); KOH versus Tempo (b); Temperatura versus KOH (c); temperatura versus razão gordura:metanol (d); razão gordura:metanol versus tempo (e).</i> -----	78
<i>Figura 18 - Cromatograma do biodiesel metílico de Sebo bovino.</i> -----	81
<i>Figura 19 - Cromatograma do Sebo bovino.</i> -----	81
<i>Figura 20 - Espectro na região do infravermelho do sebo bovino.</i> -----	83
<i>Figura 21 - Espectro na região do infravermelho do biodiesel metílico de sebo bovino.</i> -----	85
<i>Figura 22 - Espectro de RMN ¹H do sebo bovino.</i> -----	86
<i>Figura 23 - Espectro de RMN ¹H do biodiesel metílico de sebo bovino.</i> -----	87

<i>Figura 24 - Curvas TG do biodiesel metílico de sebo bovino em diferentes razões de aquecimento. --</i>	88
<i>Figura 25 - Curvas DSC do biodiesel metílico de sebo bovino em diferentes razões de aquecimento. -</i>	88
<i>Figura 26 - Curvas TG/DTG, atmosfera de (a) ar sintético e (b) oxigênio, para o sebo bovino.-----</i>	89
<i>Figura 27 - Curvas TG/DTG, em atmosfera de (a) ar sintético e (b) oxigênio do Biodiesel de Sebo bovino. -----</i>	90
<i>Figura 28 - Curva DSC em atmosfera de ar sintético na razão de aquecimento de 10 °Cmin⁻¹ e 20 mg do Sebo bovino. -----</i>	91
<i>Figura 29 - Curva DSC do biodiesel metílico do sebo bovino em atmosfera de ar sintético na razão de aquecimento de 10 °Cmin⁻¹.-----</i>	92
<i>Figura 30 - Curva TMDSC do sebo bovino em atmosfera de nitrogênio na razão de aquecimento de 5 °Cmin⁻¹.-----</i>	94
<i>Figura 31 - Curva TMDSC do biodiesel metílico do sebo bovino em atmosfera de nitrogênio na razão de aquecimento de 5 °Cmin⁻¹. -----</i>	94
<i>Figura 32 - Curva P-DSC do sebo bovino e do biodiesel metílico do sebo bovino em atmosfera de oxigênio na razão de aquecimento de 5 °Cmin⁻¹. -----</i>	96

Lista de Tabelas

<i>Tabela 1 - Especificação do Biodiesel B100</i>	14
<i>Tabela 2 - Especificações internacionais do sebo bovino</i>	22
<i>Tabela 3 - Variação do teor de ácidos graxos no sebo bovino</i>	22
<i>Tabela 4 - Planejamento fatorial 2^4 para biodiesel metílico de sebo bovino</i>	43
<i>Tabela 5 - Parâmetros e seus respectivos métodos para a especificação do sebo bovino.</i>	48
<i>Tabela 6 - Parâmetros e seus respectivos métodos para a especificação do biodiesel metílico de sebo bovino</i>	49
<i>Tabela 7 - Programação do Cromatógrafo à Gás.</i>	50
<i>Tabela 8 - Percentual de ácidos graxos no sebo bovino.</i>	55
<i>Tabela 9 - Análises físico-químicas do sebo bovino.</i>	56
<i>Tabela 10 - Matriz de Planejamento fatorial 2^4 para Biodiesel Metílico de Sebo Bovino.</i>	59
<i>Tabela 11 - Efeitos para os fatores e os erros padrão correspondente para o rendimento em massa de biodiesel metílico de sebo bovino.</i>	60
<i>Tabela 12 - Coeficientes de Regressão para o rendimento em massa de biodiesel metílico de sebo bovino.</i>	63
<i>Tabela 13 - Análise de Variância do modelo rendimento em massa de biodiesel metílico de sebo bovino.</i>	64
<i>Tabela 14 - Efeitos para os fatores e os erros padrão correspondente para o teor de ésteres de biodiesel metílico de sebo bovino.</i>	71
<i>Tabela 15 - Coeficientes de Regressão para o teor de ésteres de biodiesel metílico de sebo bovino.</i>	73
<i>Tabela 16 - Análise de Variância do modelo teor de ésteres de biodiesel metílico de sebo bovino.</i>	74
<i>Tabela 17 - Análises físico-químicas do biodiesel de sebo bovino.</i>	79
<i>Tabela 18 - Composição dos ésteres de ácidos graxos referente ao Biodiesel metílico de sebo bovino</i>	82
<i>Tabela 19 - Valores de absorção no infravermelho do sebo bovino.</i>	84
<i>Tabela 20 - Dados termogravimétricos das amostras em diferentes atmosferas.</i>	90

Introdução

1. Introdução

A descoberta do petróleo e de toda a sua potencialidade energética desencadeou no início do séc. XX, uma nova revolução industrial, representada principalmente, pelo advento dos primeiros veículos movidos a motor de combustão por compressão interna, desenvolvido por Rudolf Diesel.

Entretanto, essas fontes de energia são limitadas e possuem um impacto negativo no meio ambiente, enquanto as fontes renováveis de energia têm sido a solução escolhida por diversos países, tanto para minimizar os problemas ambientais como para aumentar a segurança no suprimento de energia, uma vez que podem, em muitos casos, substituir as fontes convencionais de origem fóssil.

Os combustíveis oriundos da biomassa com capacidade de substituir parte dos combustíveis não renováveis constituem outra inserção energética na era do petróleo. Os acelerados e incontidos aumentos dos preços do petróleo, iniciados com a crise energética de 1973, geraram uma nova consciência mundial a respeito da produção e do consumo de energia.

Dentre as fontes de biomassa consideradas adequadas e disponíveis para a consolidação de programas de energia renovável, os óleos vegetais e gorduras animais aparecem como uma excelente alternativa para substituição do óleo diesel, quando sofrem um processo de transformação em ésteres de ácidos graxos, que resultam na composição do biodiesel (FERRARI, 2005).

O processo de industrialização do biodiesel teve início na Europa, nos anos 90, tornando-se o principal mercado produtor e consumidor de biocombustível puro, ou em mistura com o óleo diesel. Também outros países tais como: Estados Unidos, Argentina, Austrália, Canadá, Filipinas, Japão, Índia, Malásia e Taiwan, apresentam significativos esforços para o

desenvolvimento de suas indústrias, estimulando o uso e a produção do biodiesel, assim como o Brasil.

Todos os países relacionados dispõem de programas que estimulam o uso e a produção do biodiesel. Os programas, em geral, tratam sobre medidas de apoio à implantação das indústrias, subsídios para os agricultores, isenção de impostos e percentuais escalonados para a mistura de biodiesel ao diesel. Os percentuais de mistura do biodiesel ao óleo diesel variam de 2 a 30%. Somente a Alemanha oferta o biodiesel B100 em pelo menos 10% dos 16 mil postos disponíveis, para que o consumidor defina o seu uso puro, ou na proporção que desejar.

Acompanhando o movimento mundial de iniciativas favoráveis ao combate do efeito estufa, o Brasil lançou em dezembro de 2004 o Programa de Produção e Uso do Biodiesel. Assim, introduziu a partir de janeiro de 2005 o biodiesel na matriz energética nacional, estabelecendo percentuais mínimos da mistura de biodiesel ao diesel. A Resolução da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis nº 42 de 24 de novembro de 2004 delineou a definição contida na lei e estabeleceu as normas e especificações do biocombustível, pois, quer seja obtido através de esterificação ou de transesterificação, deverá ter características físico-químicas semelhantes ao diesel mineral, para que possa substituí-lo, ainda que parcialmente.

Segundo dados da Oil World, a produção de biodiesel estimada para 2007 foi de 16,7 milhões de m³, contra os 10 milhões de m³ produzidos em 2006. O acréscimo significativo na produção mundial é dado pela União Européia e pelos Estados Unidos, detentores das maiores capacidades de produção no mundo (SEBRAE, 2007).

As projeções mundiais previstas para 2020 pela IEA – International Energy Agency – assinalam uma crescente substituição das fontes de combustível de origem fóssil pelas fontes renováveis de origem de biomassa, dentre elas as derivadas da cana-de-açúcar e do milho, para a

produção de etanol, e as derivadas dos óleos vegetais de canola, de soja, de mamona, entre outros, para a produção de biodiesel (SEBRAE, 2007).

Para o Brasil, a Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) prevê que: a produção de biodiesel seja da ordem de 380 milhões de litros semestrais (BIODIESELBR, 2008). Esse nível de produção constitui-se em um desafio para o cumprimento das metas estabelecidas no Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB), haja vista a execução da política governamental, obriga a introdução de 2% de biodiesel na matriz energética (Lei nº 11097/2005) fato já ocorrido no primeiro dia do ano de 2008. O Conselho Nacional de Política Energética (CNPE), do Ministério de Minas e Energia, publicou no Diário Oficial da União, a resolução que eleva de 2% para 3% a mistura obrigatória de biodiesel ao óleo diesel em qualquer parte do território nacional a partir do dia 1º de julho de 2008. Segundo a, ANP, o Brasil tem atualmente 44 usinas autorizadas, 55 usinas em fase de aprovação e 80 estão em construção, num total de 179 usinas, sendo 10 no Norte, 33 no Nordeste, 64 no Centro-Oeste, 46 no Sudeste e 26 na região Sul do país (SUAREZ, 2007). A partir de 2013, torna-se obrigatório a adição de 5% de biodiesel ao diesel, o que significa um mercado de aproximadamente 2,4 bilhões de litros por ano.

Estudos desenvolvidos pelo Ministério do Desenvolvimento Agrário, Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, Ministério da Integração Nacional e Ministério das Cidades mostram que a cada 1% de substituição de óleo diesel por biodiesel, produzido com a participação da agricultura familiar, podem ser gerados cerca de 45 mil empregos no campo, com uma renda média anual de aproximadamente R\$ 4.900,00 por emprego. Admitindo-se que para 1 emprego no campo são gerados 3 empregos na cidade, seriam criados, então, 180 mil empregos (BIODIESELBR, 2007).

As emissões de poluentes locais (controlados e não controlados) do biodiesel variam em função do tipo de oleaginosa (triglicerídeos e ácidos

graxos) utilizada para a produção do mesmo, ou seja, o tipo de óleo vegetal (soja, mamona, palma, girassol e outros) ou gordura animal (sebo bovino, gordura de galinha e outros). Quanto ao biodiesel ser um éster etílico ou metílico, a princípio, não é relevante quanto às emissões de poluentes locais.

Desta forma, o Brasil apresenta condições que nação alguma jamais alcançou na história do mundo globalizado, uma vez que possui vocação natural para a agropecuária, apresentando condições de clima e de solo que permitem o cultivo de grande variedade de oleaginosas, além de apresentar grande rebanho de bovinos, fontes de matérias-primas para o biodiesel. O grande mercado energético brasileiro e mundial poderá dar sustentação a um imenso programa de geração de emprego e renda a partir da produção do biodiesel.

As opiniões sobre o uso de biocombustíveis já começaram a tomar os rumos mais variados, a imprensa em todo o mundo lança notícias que levam a questionamentos que no começo eram sempre favoráveis, mas que agora tomam um rumo diferente.

A preocupação de muitos dirigentes dos países ricos, mas também a dos países periféricos é que o biodiesel possa desviar a produção de milhões de toneladas de grãos que poderiam chegar à mesa da população e que acabarão virando biocombustíveis.

Uma prova disso é a recente reportagem publicada nos E.U.A em que a revista TIME afirma que o Brasil oferece um exemplo “vívido da dinâmica destrutiva dos biocombustíveis”. A reportagem intitulada “O Mito da Energia Limpa”, afirma que políticos e grandes empresas estimulam biocombustíveis como alternativas ao petróleo, mas isso está provocando uma alta do preço de alimentos. A idéia de que uma explosão da demanda por combustíveis agrícolas tem provocado uma alta recorde de preço mundial de colheitas, o que tem causado uma expansão dramática da agricultura brasileira, que está invadindo a Amazônia em ritmo alarmante.

E é claro que seria injusto cobrar dos países em desenvolvimento que deixem de desenvolver regiões sem terem em troca nenhuma compensação.

Essa compensação começa a ter contornos nítidos a partir da afirmação do secretário de Produção de Agroenergia do ministério da Agricultura, Linneu Costa: “está claro que, se o Brasil quiser exportar biodiesel um dia, terá que utilizar 30% de sebo bovino em sua composição. Somente com o uso do sebo bovino o Brasil poderá chegar a um biodiesel de composição semelhante ao utilizado na Europa.

A pesquisa aqui demonstrada certamente vai tornar as discussões acerca dos biocombustíveis ainda mais acirrada, pois além de o Brasil ter um potencial imenso para o plantio de matéria prima para o etanol e também para o biodiesel, é dos maiores detentores de rebanho bovino no mundo e pode começar a investir nesta nova matéria prima de qualidade comprovada e economicamente viável.

Agora temos resultados cientificamente comprovados de que o sebo bovino supera em muitos sentidos a utilização de outras matérias primas como a soja, mamona, girassol, pinhão-manso e outras.

Como se já não bastasse o argumento da preocupação geral de que os biocombustíveis podem vir a desviar a base da alimentação de quase todo o mundo, cabe a nós pesquisadores sairmos em defesa do biodiesel uma vez que existem argumentos suficientes que favorecem os investimentos em pesquisa, produção e comercialização do biodiesel derivado do sebo bovino. Além disso, sob os pontos de vista social e regional, a produção de biodiesel promove a inclusão social pela geração de emprego e renda. A produção e consumo devem ser promovidos de forma descentralizada e não-excludente em termos de rotas tecnológicas e matérias-primas utilizadas (HOLANDA, 2004).

Diante de todo este contexto, vários estudos vêm sendo desenvolvidos a fim de aperfeiçoar a síntese do biodiesel (para cada oleaginosa que se propõe como matéria-prima), buscando aprimorar as

suas propriedades físico-químicas e então, solucionar problemas na área de controle de qualidade, armazenamento e outros.

Desta forma, o presente trabalho aborda a otimização do processo de produção do biocombustível proveniente do sebo bovino que é um co-produto, via metanólica, utilizando um planejamento experimental estatístico, caracterizando-o físico-quimicamente, e enfocando a avaliação da estabilidade térmica da matéria-prima e do biodiesel.

Objetivo

2. Objetivos

2.1 Objetivo Geral

O presente trabalho tem o objetivo de otimizar as condições reacionais do processo de obtenção do Biodiesel Metílico, a partir do sebo bovino, via catálise básica, em escala de laboratório, aplicando-se um planejamento fatorial 2^4 , aliado à Metodologia de Superfície de Resposta. Visa também, estudar a avaliação da estabilidade térmica da matéria-prima e do biodiesel.

2.2 Objetivos Específicos

- i. Determinar as características físico-químicas do sebo bovino, seguindo as normas "Standard Methods for the Analysis of oil, fats and derivatives" (SMAOFD) e "American Society for Testing and Materials" (ASTM);
- ii. Utilizar a técnica de DCCR de segunda ordem com quatro fatores (2^4), para o processo de produção do biodiesel metílico do sebo bovino variando a quantidade de álcool, catalisador, temperatura e tempo de reação. E determinar as condições ideais do processo aplicando a metodologia de superfície de respostas e o ajuste dos modelos por análise de variância (ANOVA);
- iii. Sintetizar, pela reação de transesterificação via catálise básica, os ésteres metílicos a partir do sebo bovino previamente caracterizado, segundo o planejamento

fatorial de 2^4 , determinando o processo reacional e a sua influência nas propriedades físico-químicas do biodiesel;

- iv. Avaliar a qualidade das amostras de biodiesel metílico do sebo bovino puro, segundo o Regulamento Técnico nº 4/2004, empregando as normas ASTM e "Comité Européen de Normalisation" (CEN) indicadas pela ANP;
- v. Estudar o perfil da decomposição térmica do sebo bovino e do biodiesel puro, através de análise térmica.

Fundamentação Teórica

3. Fundamentação Teórica

3.1 Biodiesel

Biodiesel é o nome de um combustível alternativo de queima limpa, produzido a partir de recursos renováveis, que pode ser empregado na substituição total ou parcial do diesel de petróleo em motores de ignição por compressão interna (motores de ciclo de diesel). O biodiesel é simples de ser usado, biodegradável, não tóxico e essencialmente livre de compostos sulfurados e aromáticos (PARENTE, 2003).

O biodiesel pode ser sintetizado através de um processo químico chamado “transesterificação”, no qual a glicerina é separada da gordura ou do óleo vegetal. O processo gera dois produtos: ésteres e glicerina, produto valorizado no mercado de sabões (PARENTE, 2003).

O único tipo de biodiesel já regulamentado no Brasil corresponde aos ésteres alquílicos provenientes de óleos vegetais ou gordura animal. Como combustível, o biodiesel necessita de algumas características técnicas consideradas imprescindíveis: a reação de transesterificação deve ser completa e o Biocombustível deve ser de alta pureza, não contendo traços de glicerina, compostos não-glicerídicos, catalisador residual ou álcool excedente da reação, ou seja, os ésteres alquílicos de óleos e gorduras não podem ser caracterizados como biodiesel se não atenderem integralmente aos parâmetros fixados pelas especificações, como as normas ASTM D6751 (American Standard Testing Methods, 2003), DIN 14214 (Dustsches Institut fur Normung, 2003) ou pela portaria nº 42 da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP).

Nos EUA o biodiesel é o único combustível alternativo a obter completa aprovação no Clean Air Act de 1990 e autorização pela Agência Ambiental Americana (EPA) para venda e distribuição. Os óleos vegetais puros não estão autorizados a serem utilizados como óleo combustível.

3.1.1 Definições de biodiesel

No Brasil, a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), através da lei nº 11.097 de 13 de janeiro de 2005, definiu o Biodiesel como sendo um “biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustível de origem fóssil”. A Resolução ANP nº 42 de 24/11/2004 delineou a definição contida na lei, como sendo um “combustível composto de alquil-ésteres de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de óleos vegetais ou de gorduras animais” e estabeleceu as normas e especificações do biocombustível, pois, quer seja obtido através de esterificação ou de transesterificação, este deverá ter características físico-químicas semelhantes ao diesel mineral, para que possa substituí-lo, mesmo que parcialmente.

Nos Estados Unidos o biodiesel é definido como um mono-alkil-éster derivado de óleo vegetal ou gordura animal conforme especificação ASTM D6751 para uso em motores diesel, refere-se ao combustível puro ou misturado com diesel, denotado “BXX”, em que o XX representa a percentagem de biodiesel nessa mistura.

3.1.2 Especificações do Biodiesel

A especificação do biodiesel é necessária para garantir a sua qualidade e é também pressuposto para se ter um produto adequado ao uso. As especificações de normas visam dois grupos de cuidados: os que pertencem ao que se denomina “padrão de identidade” e o que se denomina “padrão de qualidade”. As normas que se direcionam para o padrão de qualidade dizem respeito ao uso do produto, com o intuito de garantir um bom desempenho do motor a diesel, sem que este sofra não-conformidade. Logo, a padronização é um pré-requisito para que o

biodiesel seja introduzido no mercado comercial e as que dizem respeito ao padrão de identidade procuram assegurar que o produto não seja adulterado.

No Brasil, as especificações foram editadas pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), que regula os padrões e procedimentos, com as portarias: nº 240 (a qual consiste do uso de combustíveis não especificados, isto é, aquelas cujas características não estão definidas por dispositivos legais expedidos pela ANP), e a de nº 255 (trata das limitações que oferece para o aproveitamento de todos os óleos vegetais que se encontram disponíveis no território nacional. No entanto, é importante frisar que a especificação define a qualidade do produto a ser utilizado puro, ou seja, sem a sua diluição com diesel de petróleo).

A determinação das características do biodiesel é feita segundo as normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), "American Society for Testing and Materials" (ASTM), da "International Organization for Standardization" (ISO) e do "Comité Européen de Normalisation" (CEN), veja Tabela 1.

Tabela 1 - Especificação do Biodiesel B100

CARACTERÍSTICA	UNID.	LIM.	MÉTODO		
			ABNT NBR	ASTM D	EN/ISO
Massa específica, 20 °C	kg/m ³	-	7148, 14065	1298, 4052	-
Viscosidade cinem. 40°C	mm ² /s	-	10441	445	EN ISO 3104
Água e sedimentos, máx.	% v	0,050	-	2709	-
Contaminação total	mg/kg	-	-	-	EN 12662
Ponto de fulgor, min.	°C	100,0	14598	93	EN ISO 3679
Teor de éster	% m	-	-	-	EN 14103
Destilação 90%, máx.	°C	360 (5)	-	1160	-
Resíduo de carbono, máx.	% m	0,10	-	4530, 189	EN ISO 10370
Cinzas sulfatadas, máx.	% m	0,020	9842	874	ISO 3987
Enxofre total	% m	-	-	4294, 5453	EN ISO 14596
Sódio + Potássio, máx.	mg/kg	10	-	-	EN 14108, EN 14109
Cálcio + Magnésio	mg/kg	-	-	-	EN 14538
Fósforo	mg/kg	-	-	4951	EN 14107
Corrosividade ao Cu, máx.	-	1	14359	130	EN ISO 2160
Número de cetano	-	-	-	613	EN ISO 5165
Ponto de entupim., máx.	°C	-	14747	6371	-
Índice de Acidez, máx.	mgKOH/g	0,80	14448	664	EN 14104
Glicerina livre, máx.	% m	0,02	-	6584	EN 14105, EN 14106
Glicerina total, máx.	% m	0,38	-	6584	EN 14105
Monoglicerídeos	% m	-	-	6584	EN 14105
Diglicerídeos	% m	-	-	6584	EN 14105
Triglicerídeos	% m	-	-	6584	EN 14105
Metanol ou etanol, máx.	% m	0,5	-	-	EN 14110
Índice de Iodo		-	-	-	EN 14111
Estabilidade. à oxidação, min.	h	6	-	-	EN 14112

Fonte: Agência Nacional do Petróleo, Gás natural e Biocombustíveis, 2004

3.1.3 Matérias-primas para a produção de biodiesel

As matérias-primas para a produção de biodiesel são: óleos vegetais, gordura animal, óleos e gorduras residuais. Óleos vegetais e gorduras são basicamente compostos de triacilglicerídeos, ésteres de glicerol e ácidos graxos. O termo monoacilglicerídeo ou diacilglicerídeo refere-se ao número de ácidos. No óleo de soja, o ácido predominante é o ácido oléico, no óleo de babaçu, o ácido laurídico e no sebo bovino, o ácido oleico.

Para a extração de óleo vegetal, algumas fontes que podem ser utilizadas são: baga de mamona, polpa do dendê, amêndoa do coco de dendê, amêndoa do coco de babaçu, semente de girassol, amêndoa do coco de praia, caroço de algodão, grão de amendoim, semente de canola, semente de maracujá, polpa de abacate, caroço de oiticica, semente de linhaça, semente de tomate e de nabo forrageiro, entre outras. Embora, algumas plantas nativas apresentem bons resultados em laboratórios, como o pequi, o buriti e a macaúba, sua produção é extrativista e não há plantios comerciais que permitam avaliar com precisão as suas potencialidades. Isso levaria certo tempo, uma vez que a pesquisa agropecuária nacional ainda não desenvolveu pesquisas com foco no domínio dos ciclos botânico e agrônômico dessas espécies.

As gorduras animais possuem estrutura química semelhantes aos óleos vegetais, sendo diferenciados na distribuição e nos tipos dos ácidos graxos combinados com o glicerol; assim, podem ser transformados em biodiesel o sebo bovino, os óleo de peixe, o óleo de mocotó e a banha de porco, e apresentam grande potencial para produção de biodiesel. Os óleos e gorduras residuais, resultantes de processamento doméstico, comercial e industrial também podem ser utilizados como matéria-prima.

Os ácidos graxos são ácidos orgânicos lineares que diferem pelo número de carbonos e também pela presença de insaturação ou não em sua cadeia. Existem diversos ácidos graxos de ocorrência natural, sendo alguns exemplificados na Figura 1. Esta composição química é bastante

importante visto que influencia as propriedades físicas essenciais do óleo, como a viscosidade, o ponto de fusão, a estabilidade térmica e o índice de cetano, permitindo assim prever as propriedades do biodiesel a partir do comportamento de um dado óleo vegetal (FELIZARDO, 2006).

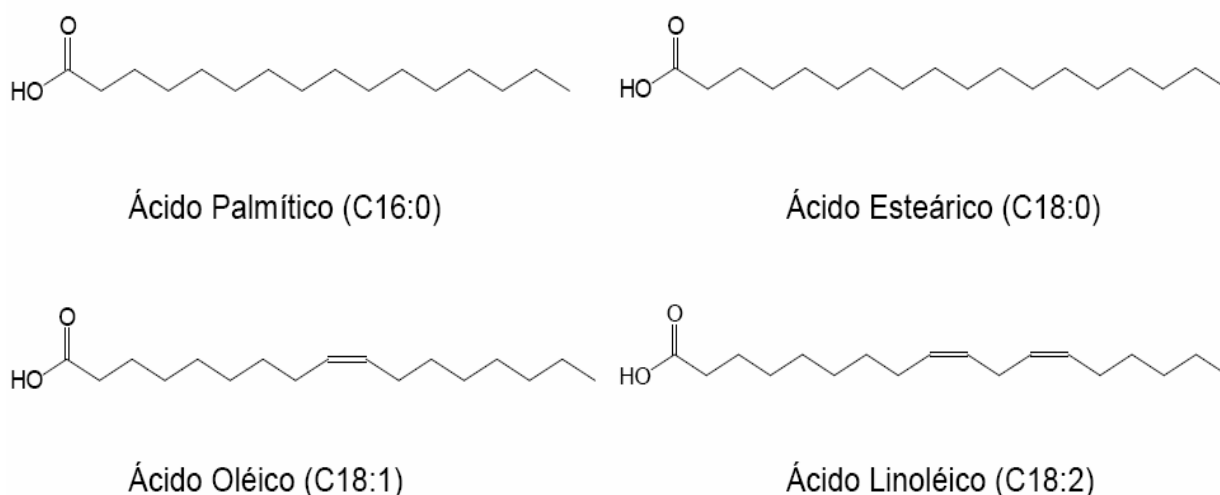


Figura 1 - Estruturas de ácidos graxos de ocorrência natural

3.1.4 Processo de produção de biodiesel

O processo de produção de biodiesel empregado mundialmente é a transesterificação de triacilglicerídico, que compreende os óleos vegetais e as gorduras animais, com um álcool (geralmente metanol ou etanol) na presença de um catalisador (usualmente alcalino) para formar, majoritariamente, ésteres monoalquílicos, que compõem o biodiesel, e glicerol (VARGAS et. al., 1998 e ZAGONEL e RAMOS, 2001).

3.1.5 Reação de transesterificação

A reação de transesterificação pode ser descrita, de maneira geral, como o processo químico mais viável em todo o mundo para a produção

do biodiesel. Consiste em reagir um triacilglicerídeos com um álcool inferior, na presença de um catalisador, resultando na produção de uma mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos (denominado de biodiesel) e glicerol. Esta transformação ocorre em três etapas sequenciais: inicialmente, as moléculas de triacilglicerídeos são convertidas em diacilglicerídeos, depois em monoacilglicerídeos e, finalmente, em glicerol, produzindo um mol de éster a cada etapa reacional e liberando a glicerina como co-produto, que possui um alto valor agregado, com importante aplicação comercial, por exemplo: nas indústrias químicas, farmacêuticas e de cosméticos (ZHANG et al., 2003).

O álcool, que é considerado o agente de transesterificação, deve conter até no máximo oito átomos de carbono em sua cadeia. No entanto, devido às propriedades conferidas ao produto, os álcoois metílico e etílico, são os agentes de transesterificação mais empregados no processo (DARNOKO e CHERIAN, 2000; BARNWAL e SHARMA, 2005). Observa-se, em decorrência da estequiometria da reação, que teoricamente a partir de um mol de triglicerídeos são obtidos três moles de ésteres (Figura 2).

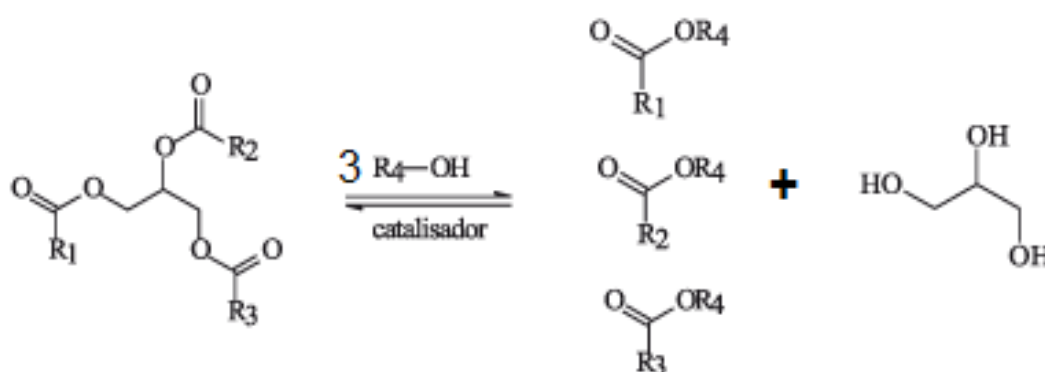


Figura 2 – Esquema da reação geral de transesterificação do triacilglicerídeo.

A alcoólise de óleos vegetais ou de gordura animal pode ser conduzida por uma variedade de rotas tecnológicas em que diferentes tipos de catalisadores podem ser empregados, como bases inorgânicas

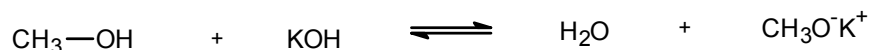
(hidróxidos de sódio e potássio), ácidos minerais (ácido sulfúrico), resinas de troca iônica (resinas catiônicas fortemente ácidas), argilominerais ativados, hidróxidos duplos lamelares e enzimas lipolíticas (lipases) (VARGAS et al., 1998; RAMOS et al., 2003).

Atualmente, a catálise homogênea em meio alcalino é a rota tecnológica predominante no meio industrial para a produção do biodiesel. Portanto, pode-se perfeitamente afirmar que esta rota tecnológica, por sua maior rapidez e simplicidade, ainda prevalece como a opção mais imediata e economicamente viável para a transesterificação de óleos vegetais e gorduras animais (MA et al., 1999; ZAGONEL e RAMOS, 2001).

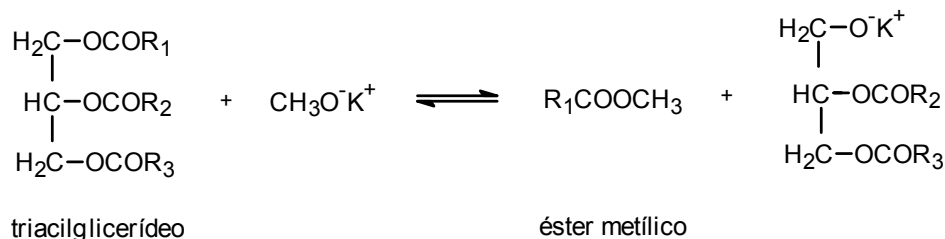
Os hidróxidos de sódio e potássio são mais comumente empregados por apresentarem vantagens econômicas. Ainda que represente a rota tecnológica mais utilizada para a produção de biodiesel, o emprego de NaOH ou KOH exige que a matéria-prima apresente baixa acidez para evitar o consumo improdutivo de álcali e a subsequente formação de sabões.

As principais etapas da transesterificação dos óleos vegetais ou gorduras animais catalisada por bases são apresentadas na Figura 3. O primeiro passo é a reação da base com metanol, produzindo alcóxido (base conjugada) e água (ácido conjugado). O alcóxido, agindo como nucleófilo, ataca o átomo de carbono deficiente em elétrons do grupo carbonila do triacilglicerídeo, conduzindo à formação do intermediário tetraédrico; a ruptura da ligação entre carbono e oxigênio do glicerídeo no intermediário tetraédrico conduz ao produto carbonilado (éster metílico) e ao diacilglicerídeo, este último formado após a remoção do átomo de hidrogênio do metanol, obtendo o ânion metóxido, permitindo a continuidade do processo reacional. Diacilglicerídeos e monoacilglicerídeos são convertidos pelo mesmo mecanismo para a mistura de ésteres metílicos e glicerol (GERIS, 2007).

Passo 1:



Passo 2:



Passo 3:

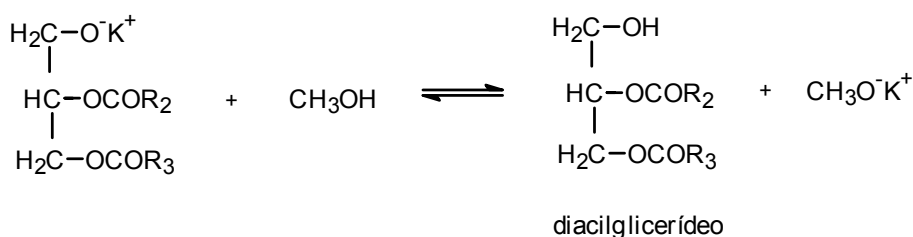


Figura 3 - Equações da reação de transesterificação de um triacilglicerídeo com metanol catalisada por hidróxido de potássio.

Vale ressaltar que a reação do hidróxido de potássio com o álcool leva à formação de água e, na presença do catalisador básico, poderá levar à hidrólise de algum éster produzido, com conseqüente formação de sabão (Figura 4). Esta saponificação indesejável reduz o rendimento do éster e dificulta consideravelmente a recuperação do glicerol, devido à formação de emulsão. Além disso, o consumo do catalisador reduz a eficiência da reação gerando dificuldades de purificação, formação de emulsões e perdas de rendimento. Portanto, para uma transesterificação catalisada por bases, ambos os óleos ou gorduras e álcool devem ser isentos de água (GERIS, 2007).

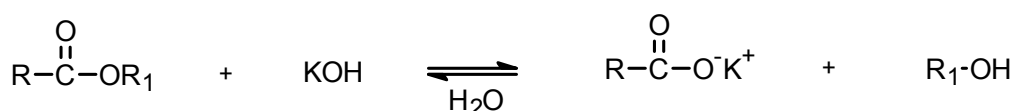


Figura 4 - Equação principal da reação secundária durante a transesterificação: reação de saponificação

Conforme ANTOLÍN *et al.* (2003) a reação de transesterificação pode ser influenciada por alguns fatores como: a pureza dos reagentes, tipo do álcool, tipo e a quantidade de catalisador, razão molar óleo:álcool, agitação da mistura, temperatura e o tempo da reação.

3.2 Sebo bovino

De acordo com a pesquisa do IBGE (2007) sobre a produção da pecuária municipal 2005, o rebanho bovino brasileiro atingiu 207,2 milhões de animais, com um aumento de 1,3% em relação a 2004. Nota-se que houve um crescimento de forma significativa nos últimos anos, consagrando o Brasil como o maior produtor mundial de bovinos, seguido por Índia e China.

Em 2004, foram abatidos cerca de 26 milhões de cabeças de boi. O abate chegou a 28 milhões destes animais em 2005, o que representou um aumento de cerca de 8% em relação a 2004. Já em 2006, o abate alcançou os 30,2 milhões de cabeças, um aumento de quase 7,8% em relação ao ano anterior. E no 1º semestre de 2007, chegou a 15,5 milhões de cabeças (IBGE, 2007).

Segundo a Rede Baiana de Biocombustíveis, cada boi abatido fornece, em média, 15 quilos de sebo aproveitável, sendo que o sebo junto da pele não é usado (RBB, 2006). Portanto, com o abate de 30,2 milhões de cabeças em 2006, o mercado brasileiro forneceu anualmente cerca de 453.000 toneladas de sebo bovino.

O sebo bovino é uma gordura de origem animal que se apresenta pastosa à temperatura ambiente, de cor esbranquiçada com odor característico, o qual pode ser extraído de qualquer parte do animal. A qualidade do produto final está relacionada com a qualidade da matéria-prima utilizada e com um bom controle de qualidade do processo e transporte (CAMPESTRE 2005).

A principal utilização do sebo atualmente é na fabricação de sabão, tanto os mais simples, para uso em limpeza, até os mais sofisticados sabonetes. O sebo também pode ser utilizado na fabricação de ração, por ser uma boa fonte de energia para os animais, na produção de lubrificante, uso veterinário e conservação de couro, entre outros (CAMPESTRE 2005).

Impulsionado pelo mercado de biocombustíveis, o preço do sebo bovino disparou nos últimos 14 meses. Enquanto as cotações do animal oscilaram no último ano em menos de 5%, de R\$ 50,00 para R\$ 76,00 a arroba, as do sebo bovino quadruplicaram. Saíram de R\$ 550,00 a tonelada em fevereiro de 2006 para R\$ 2.000,00 em janeiro de 2008. A demanda para uso na produção de biodiesel pressionou os preços, tanto do sebo bovino, como dos óleos de outros animais. Historicamente, o preço do sebo se comportava no ritmo da cotação da arroba do boi, mas, desde meados de 2006, esse descolamento está ocorrendo com mais intensidade, mostrando como tendência consolidada para fins energéticos. (MCT, 2007)

O Governo do Mato Grosso reduziu a zero a base de cálculo do Imposto Sobre Circulação de Mercadorias e Serviços (ICMS) nas operações de saídas internas de sebo com destino a estabelecimentos produtores de biodiesel (B-100). A medida consta do decreto 1.109 de 09 de janeiro de 2008 e visa fomentar a produção de biodiesel a partir do sebo bovino (BIODIESELBR, 2008). Depois da soja o sebo bovino é a principal matéria-prima utilizada na obtenção do biodiesel.

3.2.1 Especificações do sebo bovino

O sebo bovino, é um co-produto gorduroso constituído por triglicerídeos, foi analisado por cromatografia gasosa por ZHENG e HANNA (2002), que confirmaram os ácidos palmítico (30%), esteárico (20-25%) e oléico (45%) como seus constituintes majoritários. As Tabelas 2 e 3

apresentam, respectivamente, as especificações internacionais e a variação do teor de ácidos graxos no sebo bovino, de acordo a Physical and Chemical Characteristics of Oils, Fats and Waxes (catálogo da American Oil Chemists Society, AOCS).

Tabela 2 - Especificações internacionais do sebo bovino

ESPECIFICAÇÕES	A.O.C.S.
Peso Específico (25°C)	0,903 - 0,907 g/cm ³
Índice de Refração (40°C)	1,450 - 1,458
Índice de Iodo	33 - 47 g I ₂ / 100g
Índice de Saponificação	190 - 200 mg KOH/g
Matéria Insaponificável	< 0,5%
Ponto de Fusão	45 - 48 °C

Fonte: A.O.C.S. = American Oil Chemists Society

Tabela 3 - Variação do teor de ácidos graxos no sebo bovino

ÁCIDOS GRAXOS	ESTRUTURA	(%)
Ácido Mirístico	C14:0	1,0 - 6,0
Ácido Palmítico	C16:0	20,0 - 37,0
Ácido Palmitoléico	C16:1	1,0 - 9,0
Ácido Margárico	C17:0	1,0 - 3,0
Ácido Esteárico	C18:0	25,0 - 40,0
Ácido Oléico (Ômega 9)	C18:1	31,0 - 50,0
Ácido Linoléico (Ômega 6)	C18:2	1,0 - 5,0

Fonte: A.O.C.S. = American Oil Chemists Society

3.2.2 Sebo bovino na produção de biodiesel

O sebo bovino é uma das matérias-primas mais baratas dentre as disponíveis atualmente para a produção de biodiesel no Brasil. Enquanto a mamona custa R\$ 4.100,00 por tonelada, o preço do sebo bovino é da ordem de R\$ 2.000,00 por tonelada (REVISTA BIODIESEL, 2008).

A oferta deste produto no Brasil é estimada em torno de 650 mil toneladas por ano. E com o avanço da produção de carne, o país tem quantidade suficiente para trabalhar com essa matéria-prima.

Para ser utilizado na produção de biodiesel, o sebo deve estar líquido. O transporte da gordura até a indústria de biodiesel deve possuir sistema de aquecimento adequado, pois a 45 °C o sebo já apresenta fase sólida. O ponto de congelamento do sebo puro é de aproximadamente 12 °C (SBRT, 2006).

O primeiro biodiesel obtido a partir de sebo bovino foi produzido na Itália. E no Brasil já está sendo produzido e analisado pela Petrobrás, apresentando características físico-químicas dentro dos limites estabelecidos pela ANP. Entretanto tem a desvantagem de precipitar a uma temperatura de 5 °C, em comparação ao biodiesel de soja que precipita a 0 °C (BIODIESELBR, 2006).

Na preparação da matéria-prima para sua transformação em biodiesel, visa-se obter condições favoráveis para a reação de transesterificação e assim alcançar a maior taxa de conversão possível. Primeiramente, a matéria prima deve ter o mínimo de umidade e acidez, o que pode ser realizado através dos processos de desumidificação e de neutralização.

As diferenças estão nos tipos e distribuições dos ácidos graxos combinados com o glicerol. As empresas que produzem biodiesel normalmente exigem de seus fornecedores o sebo nas condições ideais para a fabricação de biodiesel. Os tratamentos físico-químicos são realizados em graxarias, ou seja, dentro do próprio local de abate (REVISTABIODIESEL, 2005).

HANNA et al. (1999) observaram que o sebo bovino líquido (à 50 °C) é insolúvel em solução metanólica de hidróxido de sódio (NaOH-MeOH). Quando a mistura Sebo-NaOH-MeOH foi transferida ao reator a uma elevada velocidade ativa, a conversão da gordura em ésteres só foi

alcançada após certo tempo, considerando este o fator que realmente determina o rendimento de ésteres metílicos.

MUNIYAPPA et al. (1996) executaram investigações experimentais para a transesterificação do sebo bovino utilizando metanol e hidróxido de sódio, como catalisador. Os ensaios foram monitorados usando análise de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência e os resultados revelam que a máxima conversão dos triglicerídeos pode ser alcançada em um processo de uma única etapa, baixa concentração de catalisador e tempo de reação de 1 hora e meia.

MA et al. (1998) estudaram a solubilidade do metanol e etanol tanto no sebo bovino quanto nos produtos obtidos na sua alcóolise, o biodiesel e o glicerol. Observaram que o sebo é mais solúvel em etanol que em metanol, pois a 68 °C, o sebo solubilizou-se 100% (m/m) no etanol, entretanto mesmo a 100 °C, a solubilidade da gordura em metanol só atinge 19% (m/m). Sabe-se que para um bom rendimento, da reação de metanólise do sebo, é necessário a adição de álcool em excesso. Após a separação dos produtos, à temperatura ambiente, a percentagem de metanol na fase do glicerol foi mais alta que na fase do biodiesel. Porém, a 65 e 80 °C, a percentagem de metanol na fase do biodiesel foi mais alta que na fase do glicerol, 60 e 40% (m/m), respectivamente.

LEBEDEVAS e VAICEKAUSKAS (2006) estudaram as propriedades físicas e químicas dos ésteres metílicos de ácido graxo de gordura animal, óleo vegetal e suas misturas. Determinaram suas características no motor, obtiveram a melhor composição de misturas de biocombustível, e executaram análises comparativas de emissões de gases e seus componentes prejudiciais. Observaram que ésteres metílicos puros de ácido graxo de gordura animal e óleo de linhaça não satisfazem as exigências e não podem ser usados diretamente em motores a diesel. As misturas de três componentes: biodiesel de canola, biodiesel de sebo bovino e biodiesel de óleo de linhaça podem ser usados como combustível. De acordo com as análises, essas misturas usadas no motor a diesel

mostraram que as emissões de CO são reduzidas a 20 – 50% e as emissões de hidrocarbonetos (HC) reduzem a 50 – 60%, a opacidade de fumaça reduziu a 25 – 70%, as emissões de NOx não excede a 13% e não houve mudança significativa nas emissões de CO₂. Quando foram testadas as misturas deste biocombustível ao diesel (B30), as emissões de CO reduziram a 15 – 40%, emissões de HC reduziram a 30 – 45%, a opacidade de fumaça reduziu a 25 – 30%, as emissões de NOx aumentaram 6% e não houve mudança notável nas emissões de CO₂.

WYATT et al. (2005) prepararam ésteres metílicos a partir de sebo bovino e gordura de frango, através de transesterificação por catálise básica, para uso como combustível. Segundo as especificações da ASTM, o ponto frio do biodiesel de gordura animal foi menos desejável que o biodiesel de soja, mas a lubricidade e a estabilidade oxidativa do biodiesel de gordura foi melhor que a do biodiesel de soja. Em relação ao óxido de nitrogênio (NOx) a mistura B20 de gordura animal apresentou uma emissão (3,2 – 6,2%) mais baixa que a B20 de soja.

3.3 Planejamento experimental

O planejamento experimental é uma ferramenta utilizada para minimizar o número de experimentos e otimizar os processos, tendo como base a análise estatística (BARROS NETO et al, 2001).

As técnicas de planejamento de experimentos podem ser utilizadas nas etapas de projeto preliminar, projeto do produto e processo de fabricação e na etapa de avaliação e melhoria. Nessas fases, muitas vezes, torna-se necessário analisar a influência de um ou mais fatores. Quando for avaliado apenas o efeito de um fator nas respostas do produto ou do processo de fabricação, recomenda-se utilizar a técnica do planejamento de experimentos completamente aleatórios, descritas por OLIVEIRA (1999).

Por outro lado, quando torna-se importante investigar o efeito provocado nas respostas dos experimentos por dois ou mais fatores de controle e, cada um deles com dois ou mais níveis de regulagens, JURAN et al. 1951 e MONTGOMERY 1991 recomendam o uso de técnicas clássicas de planejamento, como por exemplo: técnicas de planejamento fatorial completo, fatorial fracionado ou experimentos com pontos centrais.

3.3.1 Planejamento fatorial

O planejamento fatorial tem sido muito aplicado em pesquisas básicas e tecnológicas e é classificado como um método do tipo simultâneo, onde as variáveis de interesse que realmente apresentam influências significativas na resposta são avaliadas ao mesmo tempo.

O desenvolvimento de processos físicos e químicos é em geral, dependente de um grande número de variáveis. O planejamento dos experimentos deve ser realizado para determinar, e também quantificar, a influência das variáveis sobre as respostas desejadas sendo indispensável para que se obtenha resultados confiáveis, como também reduzir perdas dos processos e, conseqüentemente, custos, de forma a possibilitar ainda a realização de análises estatísticas (RODRIGUES, 2005).

Para realizar um estudo deste tipo, deve-se escolher as variáveis a serem estudadas e efetuar-se experimentos em diferentes valores (níveis) destes fatores. De um modo geral, o planejamento fatorial pode ser representado por b^α , onde α é o número de fatores e b é o número de níveis escolhidos. Em um estudo que tenha 3 fatores e 2 níveis (2^3), o número total de experimentos é 8 (BARROS NETO et al., 2001).

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., 2001).

As técnicas clássicas de otimização resultam da aplicação de cálculos visando alcançar o máximo e o mínimo de uma função matemática. O planejamento experimental clássico investiga os efeitos de uma variável experimental, enquanto mantém todas as outras constantes (NORIEGA, 2005).

A abordagem experimental consiste em variar todas as variáveis ao mesmo tempo. A razão para isso é que variáveis podem se influenciar mutuamente e o valor ideal para uma delas pode depender do valor da outra. Este comportamento é chamado de interação entre variáveis que consiste em um fenômeno freqüente, sendo que raramente observa-se situações em que duas variáveis atuam de forma independente (NORIEGA, 2005).

O efeito de um fator é definido como a mudança na resposta causada pela variação de nível ou níveis do fator. Para estudar o efeito de qualquer fator sobre a resposta é preciso fazê-lo variar e registrar o resultado dessa variação. Isso implica na realização de ensaios em, pelo menos, dois níveis (NORIEGA, 2005).

Alterações nos níveis das variáveis de processo podem afetar o resultado experimental através de seus efeitos principais (efeitos individuais) e de interação com outras variáveis de processo, mas seus níveis podem ser variados de forma independente uns dos outros durante o modelamento, como acontece nos planejamentos fatoriais (NORIEGA, 2005).

3.3.2 Delineamento composto central

Delineamento de Experimentos (DOE) são testes conduzidos de forma planejada, sendo os fatores alterados de modo a avaliar seu impacto sobre uma variável resposta. Com o objetivo da redução do número de pontos experimentais, foi criada a técnica que utiliza os delineamentos compostos. Eles foram desenvolvidos, inicialmente, por Box e Wilson (1951) para estudo de funções polinomiais de resposta na indústria, sendo o erro experimental pequeno, e as condições do experimento são mais facilmente controláveis (RAMOS, 2005).

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 seqüencialmente, de forma a caminhar no sentido da otimização do sistema, isto é, através da execução de uma parte do experimento (aplicando experimentos fatoriais 2^k ou fração-experimento de primeira ordem) através da técnica do caminhar ascendente ótimo (steepest ascent). Isso consiste em chegar à região que contém o ótimo e, então, comparar a parte do delineamento, que consiste dos pontos axiais, com o objetivo de avaliar a parte curvilínea existente, de forma a chegar à solução ótima, que maximiza os resultados do sistema. Esta última característica é uma das mais interessantes do delineamento, pois a maioria das aplicações da Metodologia de Superfície de Resposta (MSR) é de natureza seqüencial (RODRIGUES e IEMMA, 2005).

Box & Wilson (1951), Box (1954), Cochran & Cox (1957), Henika (1972) e Giovani (1983) afirmam que o Delineamento Composto Central Rotacional aliado à Superfície de Resposta é o método de análise de

resultados que proporciona um número maior de informações e o modelo mais adequado é a equação polinomial generalizada.

$$\gamma_i = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_4 x_4 + \beta_{11} x_1^2 + \beta_{22} x_2^2 + \beta_{33} x_3^2 + \beta_{44} x_4^2 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{14} x_1 x_4 + \beta_{23} x_2 x_3 + \beta_{24} x_2 x_4 + \beta_{34} x_3 x_4 + \varepsilon_i \quad (1)$$

em que os χ_1 , χ_2 , χ_3 e χ_4 são as variáveis referentes aos fatores; o β_0 (ponto de interseção), os β_1 , β_2 , β_3 e β_4 (referentes aos efeitos lineares), os β_{11} , β_{22} , β_{33} e β_{44} (referentes aos efeitos quadráticos) e os β_{12} , β_{13} , β_{14} , β_{23} , β_{24} , β_{34} (referentes aos efeitos de interação dupla) são os coeficientes de regressão obtidos pelo método de mínimos quadrados; e ε_i ($i = 1, 2, \dots$) é o erro experimental correspondente a γ .

3.3.3 Metodologia de superfície de resposta (MSR)

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).

Neste método são realizados planejamentos fatoriais para cujos resultados são ajustados modelos matemáticos. Estas etapas, conhecidas como etapa de deslocamento e modelamento, podem ser repetidas quantas vezes forem necessárias, até que se atinja uma região ótima (máximo ou mínimo), da superfície estudada. A modelagem normalmente é feita ajustando-se modelos lineares ou quadráticos a resultados experimentais obtidos a partir de planejamentos experimentais. O

modelamento ocorre em busca do caminho de máxima inclinação de um determinado modelo, sendo o caminho onde a resposta varia de forma mais pronunciada (BARROS NETO et al., 2007).

O relacionamento entre as respostas e os níveis de fatores busca atingir um dos objetivos: estabelecer uma descrição de como uma resposta é afetada por um número de fatores em alguma região de interesse; estudar e explorar a relação entre várias respostas; localizar e explorar a vizinhança de resposta (CUSTÓDIO, 2000).

Ela é útil quando o pesquisador não conhece a relação exata entre os fatores. Dentre as vantagens da Metodologia, a principal é que seus resultados são resistentes aos impactos de condições não ideais, como erros aleatórios e pontos influentes, porque a metodologia é robusta. Outra vantagem é a simplicidade analítica da superfície de resposta obtida, pois a metodologia gera polinômios. Em geral, polinômios de duas ou mais variáveis, são funções contínuas. Assim, torna-se absolutamente fácil o uso de métodos tradicionais de otimização em processos ou sistemas modelados por superfícies de resposta. Principalmente quando o processo tem muitas variáveis afetando a resposta (SILVA, 2005).

A técnica do planejamento fatorial, junto com a metodologia da superfície de resposta vem se mostrando eficiente para quantificar o impacto das incertezas dos reservatórios na previsão da produção. O método do planejamento fatorial possibilita estimar o impacto das incertezas e é útil para a melhor compreensão do sistema, permitindo a análise individual do efeito de cada variável na resposta desejada (RISSO et al., 2006).

TASHTOUSH et al. (2004) avaliaram e aperfeiçoaram a conversão de gordura de animal em éster metílicos. Observaram que as características físicas e químicas do biodiesel de sebo foram muito mais próximas às do diesel que a do biodiesel obtido de óleo vegetal. Realizaram experiências para determinar as melhores condições para este processo de produção do biodiesel metílico de sebo bovino usando o planejamento fatorial. As

principais variáveis determinadas no processo de transesterificação foram: temperatura de reação, razão molar álcool/óleo, tipo de álcool utilizado e tipo de catalisador. O etanol absoluto apresentou melhores resultados que o metanol absoluto, visto que o etanol apresenta maior conversão e uma menor viscosidade em todos os níveis. Observaram que em 2 horas de reação a temperatura de 50 °C a conversão de sebo bovino em biodiesel foi elevada.

ZAGONEL (2000) a partir de um planejamento fatorial observou o efeito de três fatores cinéticos sobre o rendimento da transesterificação etílica do óleo de soja degomado, e determinaram que as condições consideradas ideais são: razão molar óleo:etanol de 1:12 (m/m), concentração do catalisador de 0,8% em massa de óleo e a temperatura da reação 40 °C, obtendo-se taxa de conversão de 94% em massa de éster.

BRANDÃO (2007) estudou e otimizou a transesterificação metílica do óleo de mamona. Utilizando o Delineamento Composto Central Rotacional acoplada a Metodologia de Superfície de Resposta, determinou que as faixas de condições ideais para a produção do biodiesel metílico de mamona, foram: para obtenção de um maior rendimento em massa razão óleo:metanol 1:4 – 1:5, 0,4-1,2% de KOH e 20-100 min de reação; e em função do teor de ésteres razão óleo:metanol 1:10 – 1:11,36, 1,4-2,34% de KOH e 120-140 min.

KUCEK et al. (2007) estudaram a conversão do óleo de soja refinado em ésteres etílicos usando um planejamento experimental e observaram que o emprego de concentrações elevadas de álcali diminui o rendimento da reação devido à formação de sabões. O maior rendimento em ésteres correspondeu a 97,2%, utilizando razão molar óleo:etanol 1:12, 0,3% (m/m) de NaOH e temperatura de 70 °C. Determinaram também que a variável de maior importância para a etanólise do óleo foi a razão molar óleo:etanol, enquanto que a temperatura não apresentou efeito significativo no rendimento da reação.

3.4 Estabilidade térmica

A estabilidade térmica de materiais é um parâmetro importante para avaliação da sua atuação em condições de processamento. No caso do sebo e biodiesel está diretamente relacionado ao processo de estocagem. A avaliação dessa propriedade é normalmente obtida por técnicas de análises térmicas, como por exemplo, a Termogravimetria e Calorimetria.

3.4.1 Análise térmica

A análise térmica consiste em um grupo de técnicas na qual uma propriedade física de uma substância e/ou seus produtos de reação é medida, enquanto a amostra é submetida a uma programação de temperatura.

O surgimento da Confederação Internacional de Análise Térmica e Calorimetria (ICTAC) e o grande avanço em equipamentos comerciais consagraram a Análise térmica como um campo extremamente ativo, com aplicações em numerosos ramos de investigação científica e de aplicações industriais, tais como: alimentícia, catálise, cerâmica, engenharia civil, farmacêutica, inorgânica, orgânica, petroquímica, polímeros, vidros, dentre outras.

Dentre as vantagens da utilização da análise térmica destacam-se: a pequena quantidade de amostra para os ensaios, obtenção de uma variedade de resultados em um único gráfico e a não necessidade de preparo da amostra. Suas desvantagens são altos custos dos equipamentos e o fato de ser uma técnica destrutiva.

As técnicas termoanalíticas têm-se tornado um instrumento quase essencial nos estudos da cinética e mecanismo das substâncias, principalmente por fornecer informações muitas vezes ausentes em métodos convencionais (DANTAS, H., 2006).

Para que uma técnica térmica seja considerada termoanalítica é necessário realizar a medição de uma propriedade física, expressar a medida direta ou indiretamente, em função da temperatura e ainda realizar a medida sob um controle de temperatura.

Dentre as principais técnicas de análise térmica destacam-se a Termogravimetria (TG); Análise Térmica Diferencial (DTA); Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC); Análise Mecânica Térmica (TMA) e Análise Mecânica-Dinâmica (DMA). A habilidade das técnicas de caracterizar os materiais é bastante aperfeiçoada quando combinada com outra técnica analítica. Dentre os vários sistemas simultâneos existentes, temos termogrametria-cromatografia gasosa (TG-CG), termogravimetria-espectrometria de massa (TG-MS) e termogravimetria-cromatografia gasosa-espectrometria de massa (TG-CG-MS) (DANTAS, M., 2006).

3.4.2 Termogravimetria

A Termogravimetria consiste no estudo da variação da massa de uma amostra, resultante de uma transformação física (sublimação, evaporação, condensação) ou química (degradação, decomposição, oxidação) em função do tempo ou da temperatura (MOTHE e AZEVEDO, 2002).

A medida é realizada utilizando-se um equipamento denominado termobalança, que consiste na combinação de uma microbalança eletrônica acoplada a um forno e um programador linear de temperatura, permitindo a pesagem contínua de uma amostra em função da temperatura, à medida que a amostra é aquecida ou resfriada.

Os métodos termogravimétricos são classificados em dinâmico, isotérmico e quase-isotérmico, conforme se pode observar na Figura 5. No método dinâmico, a perda de massa é registrada continuamente à medida que a temperatura aumenta. Este método é o mais geral, quando se utiliza o termo termogravimetria, normalmente refere-se a

termogravimetria dinâmica. No método isotérmico, a variação de massa da amostra é registrada em função do tempo, mantendo-se a temperatura constante, sendo geralmente utilizado em estudos cinéticos. No método quase-isotérmico, a partir do momento em que começa a perda de massa da amostra, a temperatura é mantida constante até que a massa se estabilize novamente, neste momento recomeça-se o aquecimento e este procedimento é repetido em cada etapa da decomposição (GIOLITO, 1988).

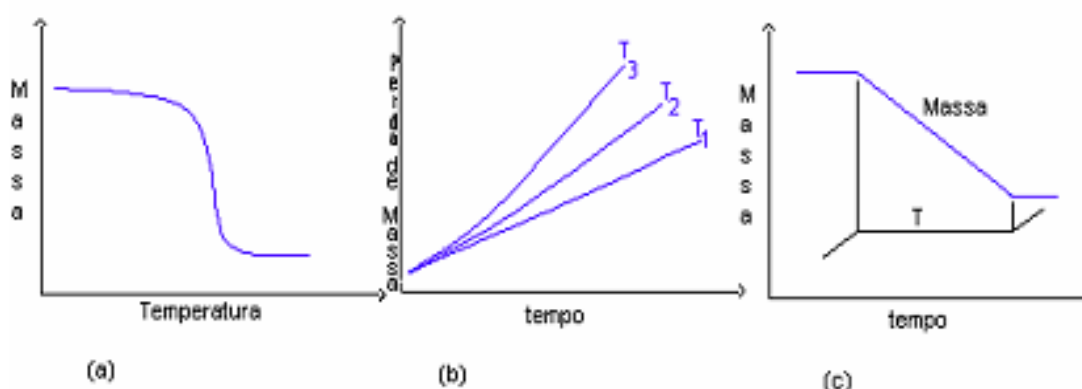


Figura 5 - Variação do teor de ácidos graxos no sebo bovino

A Termogravimetria Derivada (DTG) é a derivada primeira da curva termogravimétrica, ou seja, a derivada da variação de massa em relação ao tempo ou temperatura. A curva DTG apresenta as informações de uma forma mais acessível visualmente mostrando com mais clareza os pontos inicial e final do processo, sendo a área diretamente proporcional à variação de massa, levando à pronta determinação da temperatura do pico e indicando as temperaturas inicial e final do processo (HÉRMESSON DANTAS, 2006). Como aplicações da curva DTG, podem ser citadas: separação de reações sobrepostas, identificação de uma determinada substância, cálculo da variação de massa em reações sobrepostas, análise quantitativa por medida da altura do pico, distinção entre eventos térmicos, quando comparados com a curva DTA.

3.4.3 Calorimetria exploratória diferencial

A Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) é a técnica na qual mede-se a diferença de energia liberada ou absorvida pela amostra, em relação a um material de referência, termicamente inerte, em função da temperatura, enquanto a amostra e a referência são submetidas a uma programação de temperatura (GOLITO e IONASHIRO, 2007). Quando um material sofre algum tipo de mudança de estado físico ou quando sofre reação química, ocorre liberação ou absorção de calor. O DSC mede as variações de energia térmica da amostra, durante o evento térmico. O equipamento utilizado nesta técnica foi denominado de Calorímetro Exploratório Diferencial (DANTAS, 2006).

Como aplicações do DSC, pode-se citar: determinação de calor específico, transição vítrea, pureza, polimorfismo, gelatinização, cinética de reações, comportamento de fusão e cristalização; identificação de substâncias através da forma, posição e número de picos endotérmicos ou exotérmicos; determinação quantitativa de substâncias; estabilidade térmica e oxidativa de derivados do petróleo, sendo utilizada nas áreas de polímeros, petroquímica, metalurgia, geologia, cerâmica, alimentos e fármacos (BERNAL et al., 2002).

MOTHÉ et al.(2005) obtiveram o biodiesel a partir de rejeito de gordura animal, e o caracterizaram por análise térmica e espectrometria de absorção na região do infravermelho, visando verificar o rendimento das reações e a eficiência nos processos de separação das fases, através da verificação da presença de glicerol, matérias-primas não reagidas e outros resíduos no biodiesel obtido.

No estudo termogravimétrico DANTAS (2006), observou que o óleo de algodão apresentou três etapas de decomposição térmica, entre 180 e 600 °C, atribuídas à volatilização e/ou decomposição dos triglicerídeos. O biodiesel metílico apresentou duas etapas de perda de massa, entre 122 e 416 °C, referente à volatilização e/ou decomposição dos ésteres metílicos e

o biodiesel etílico entre 120 a 320 °C, associada à volatilização e/ou decomposição dos ésteres etílicos.

CONCEIÇÃO et al. (2005) realizaram um estudo termoanalítico do óleo e do biodiesel metílico de mamona. Observaram que o óleo apresentou uma curva de TG com três etapas de decomposição térmica a intervalos de temperatura 196-390, 390-470 e 470-577 °C e a curva de DSC com três transições exotérmicas em 309, 419 e 531 °C, referente a volatilização e/ou decomposição dos ácidos graxos. O biodiesel apresentou uma TG com duas fases de decomposição térmica a intervalos de temperaturas 150-334, 334-513 °C e a DSC com quatro transições exotérmica em 259, 317, 431 e 516 °C, atribuídas ao processo de decomposição de ésteres metílicos. O processo de volatilização de biodiesel inicia e termina em temperaturas inferiores da volatilização do óleo, entretanto são próximas de temperaturas de diesel convencionais. Consequentemente, o biodiesel tem potencial confirmado como uma alternativa para substituir o diesel.

LIMA et al (2007), realizaram o estudo do biodiesel de babaçu obtido por via etanólica. Observaram que na curva termogravimétrica do óleo de babaçu *in natura* ocorreu uma perda de massa de 96,46%, com uma temperatura "on set" em 397,26 °C, que pode ser atribuída a uma única substância ou a uma mistura com pequenas diferenças de massas moleculares. Quando compararam as curvas termogravimétricas dos biodieseis metílico (BME) e etílico (BET), observaram um comportamento térmico similar, em termos de percentuais de perda de massa e faixa de temperatura. Nas curvas termogravimétricas dos biodieseis BME e BET, verificaram duas perdas de massa nas seguintes temperaturas 218,29 e 379,63 °C e 235,47 e 388,46 °C, respectivamente. Os maiores patamares de perdas de massas nas curvas dos biodieseis BME e BET corresponderam a 92,06 e 89,69%, respectivamente, e podem ser atribuídos às misturas de ésteres metílicos e etílicos, derivados de ácidos graxos que fazem parte da constituição do óleo de babaçu. Além destas

perdas de massa, observaram outras duas, correspondentes a 8,75% na curva BME e 10,75% na curva BET, as quais podem ser atribuídas a um resíduo do óleo *in natura* (P.E. 397 °C) que não reagiu e/ou a ésteres formados por ácidos graxos de cadeias carbônicas insaturadas.

3.4.4 Calorimetria Exploratória Diferencial com Temperatura Modulada

A Calorimetria Exploratória Diferencial com Temperatura Modulada (TMDSC) foi desenvolvida para sanar algumas limitações da Calorimetria Exploratória Diferencial. O TMDSC é uma modificação do DSC convencional acrescida de informações sobre características reversíveis e não reversíveis de eventos térmicos. Esta informação adicional complementa as interpretações e permite fazer mais observações a respeito do comportamento do material. Desta forma, o equipamento possui a mesma estrutura da célula do DSC, sendo diferenciado pelo perfil da temperatura diferencial (aquecimento/resfriamento) aplicados à amostra, e à referência via forno (CANDEIA, 2008).

3.4.5 Calorimetria Exploratória Diferencial Pressurizada

A estabilidade oxidativa (ANTONIASSI, 2001) é definida como a resistência da amostra à oxidação e é expressa pelo período de indução, que é dado em horas – tempo entre o início da medição e o momento em que ocorre um aumento brusco na formação de produtos da oxidação.

O PDSC mede a liberação de energia da reação de oxidação ao invés de qualquer produto químico específico de oxidação, pois a análise é realizada diretamente na amostra (DUNN, 2006). Esta técnica se diferencia do Rancimat por ser um método rápido e porque contém uma variável a mais – a pressão; possibilitando trabalhar a temperaturas baixas e utilizar pouca quantidade da amostra (CANDEIA, 2008).

No PDSC, o tempo decorrente até o início da oxidação da amostra, em que se observa uma elevada liberação de energia em relação à linha base do fluxo de calor, é medido como o tempo de indução oxidativa (OIT), em horas. Segundo KODALI (2005), o método de PDSC apresenta boa reprodutibilidade e repetibilidade.

Metodologia

4. Metodologia

Nesse capítulo estão relacionados os equipamentos, materiais, reagentes, métodos para análise da gordura, reação de transesterificação, decantação, purificação do biodiesel e estudo do efeito da relação gordura/álcool, teor do catalisador, temperatura, tempo de reação e os métodos de análises para o Biodiesel nas condições otimizadas neste trabalho.

4.1 Equipamentos e materiais

No processo de transesterificação, utilizou-se um balão de vidro de três bocas, agitador mecânico RW20, IKA Labortechnik; Banho-Maria Quimis; Condensador de refluxo e um Termômetro 100 °C.

Na destilação do metanol em excesso, utilizou-se o Banho-Maria Quimis, Equipamento de destilação completo e uma Bomba de vácuo Quimis Mod. Q355 B2.

O rendimento das reações foi determinado através do método gravimétrico, utilizando uma Balança Analítica Ficulab L-séries, LT - 320, max. 320 g; e método cromatográfico usando um Cromatógrafo a gás marca VARIAN, modelo CP3800, com injetor 1177 de divisão de fluxo e um detector Ionização em Chamas (DIC); e uma coluna capilar VARIAN (WCOT sílica fundida), fase estacionária 5% fenil/95% dimetilpolisiloxano com 30 metros de comprimento, 0,25 mm diâmetro interno e 0,25 µm de espessura do filme.

O biodiesel nas condições otimizadas foi caracterizado utilizando os seguintes equipamentos: Densímetro digital (Antopasr DMA, 4500); Banho Termostático (Visco Bath, HVD-438); Capilar de rotina Cannon-Fenske nº 75, 150 e 300; Ponto de Fulgor (Alter Herzog GmbH, HFP 360); Espectrôfotometro Infravermelho, Bourem, MB-Séries.

As análises térmicas do biodiesel foram realizadas usando uma Termobalança marca TA Instruments, modelo SDT 2960 e um Calorímetro Exploratório Diferencial Modulado, marca TA Instruments, modelo 2920 no modos convencional, modulado ou pressurizado.

4.2 Matéria-prima e reagentes

Sebo bovino refinado comercial da Oleoquímica Brasil; Metanol (com pureza de 99,8%, Merck); Hidróxido de potássio (85%, Merck); Ácido Clorídrico (37%, CQA); Ácido Acético Glacial (99,7%, CQA); Amido Solúvel (P.A., Isofar); Ácido Sulfúrico (95,0-98,0%, Quimex); Biftalato de Potássio (99,5%, Cromoline Química Fina); Carbonato de Cálcio (99,0%, Merck); Carbonato de Lítio (98,5%, Merck); Clorofórmio (99,3%, Quimex); Dicromato de Potássio (99,9%, Merck); Etanol (99,3%, Quimex); Éter Etilíco (99,5%, Proquímios); Fenolftaleína (Reagen); Hexano (98,5%, Proquímios); Hidróxido de Sódio (97,0%, Quimex); Iodeto de Potássio (99,5%, Quimex); Iodo Ressublimado (99,8%, Isofar); Solução de Wijs (Merck); Tetracloreto de Carbono (99,9%, Sigma); Tiosulfato de Sódio pentahidratado (99,5%, Merck).

4.3 Planejamento experimental

Para uma avaliação mais precisa da influência de uma determinada variável sobre o rendimento da reação no processo de produção do Biodiesel Metílico de Sebo, realizou-se um **Delineamento Composto Central Rotacional** (DCCR) aplicável à Metodologia de Superfície de Resposta (MSR) 2^4 com 16 ensaios ($2 \times 2 \times 2 \times 2$), mais 8 pontos axiais e 4 pontos centrais (PC), totalizando 28 experimentos. A influência dos fatores, foi avaliada no programa STATISTICA 7.0, no qual as variáveis

independentes foram razão gordura:álcool, quantidade de KOH, tempo de reação e Temperatura.

O levantamento bibliográfico, foi fundamental para a seleção das variáveis que mais influenciam no processo de produção de biodiesel, tanto a partir de gordura animal como para as demais oleaginosas (VARGAS, 1998; RODRIGUES, 2005; PIGHINELLI, 2006; MOTHÉ, 2005; BRANDÃO, 2007)

Os experimentos foram realizados segundo a matriz de planejamento obtida, obtendo-se duas respostas, ou seja, duas variáveis dependentes: o rendimento de biodiesel em massa, obtido por análise gravimétrica e o rendimento em ésteres, por análise cromatográfica.

Os efeitos das variáveis e os respectivos erros foram calculados a um limite de confiança de 95%, realizou-se a Análise de Resíduos através do Teste de Significância do ajuste do modelo, baseados na Análise de Variância (ANOVA), para verificar a qualidade desse ajuste, em seguida obteve-se o Coeficiente de Determinação (R^2), que fornece a variação dos resultados previstos e obtidos, calculou-se ainda os valores de F do Teste de Fisher para avaliar a significância do modelo.

As Curvas de Contorno e as Superfícies de Respostas foram obtidas para definir as faixas ótimas operacionais de cada variável.

A Tabela 5 ilustra o planejamento fatorial formado pelo modelo linear (L), os níveis -1, +1 e 0 e o modelo quadrático (Q), os níveis -2, -1, 0, +1 e +2. O último é conhecido como planejamento estrela, resultando numa distribuição ortogonal, como ilustra a Figura 6.

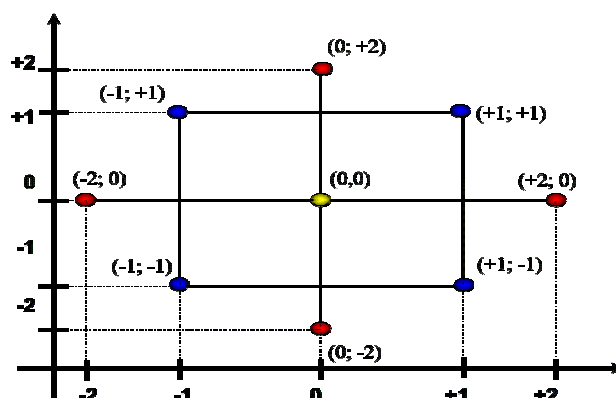


Figura 6 - Planejamento estrela 2^4

Para a realização dos experimentos do planejamento fatorial, foram utilizados os parâmetros com seus limites de variação mínimo e máximo. Os valores das variáveis independentes selecionadas para cada processo seguem na Tabela 4.

Tabela 4 - Planejamento fatorial 2^4 para biodiesel metílico de sebo bovino

VARIÁVEIS	NÍVEIS				
	-2	-1	0	+1	+2
Razão molar gordura:MeOH	1:7	1:8	1:9	1:10	1:11
Teor de KOH (%)	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5
Tempo de reação (min)	60	90	120	150	180
Temperatura (°C)	50	60	70	80	90

4.4 Procedimento geral para produção de biodiesel metílico de sebo bovino

O processo de síntese do biodiesel metílico de sebo bovino, consiste nas seguintes etapas: secagem do sebo em estufa a 110 °C, durante 3 h; a reação do sebo com a mistura álcool/catalisador, separação dos ésteres da glicerina, purificação e a secagem do biodiesel.

De modo que o produto final (biodiesel) foi caracterizado por parâmetros físico-químicos, térmicos, cromatográficos e espectroscópicos. Todo o procedimento é ilustrado na Figura 7.

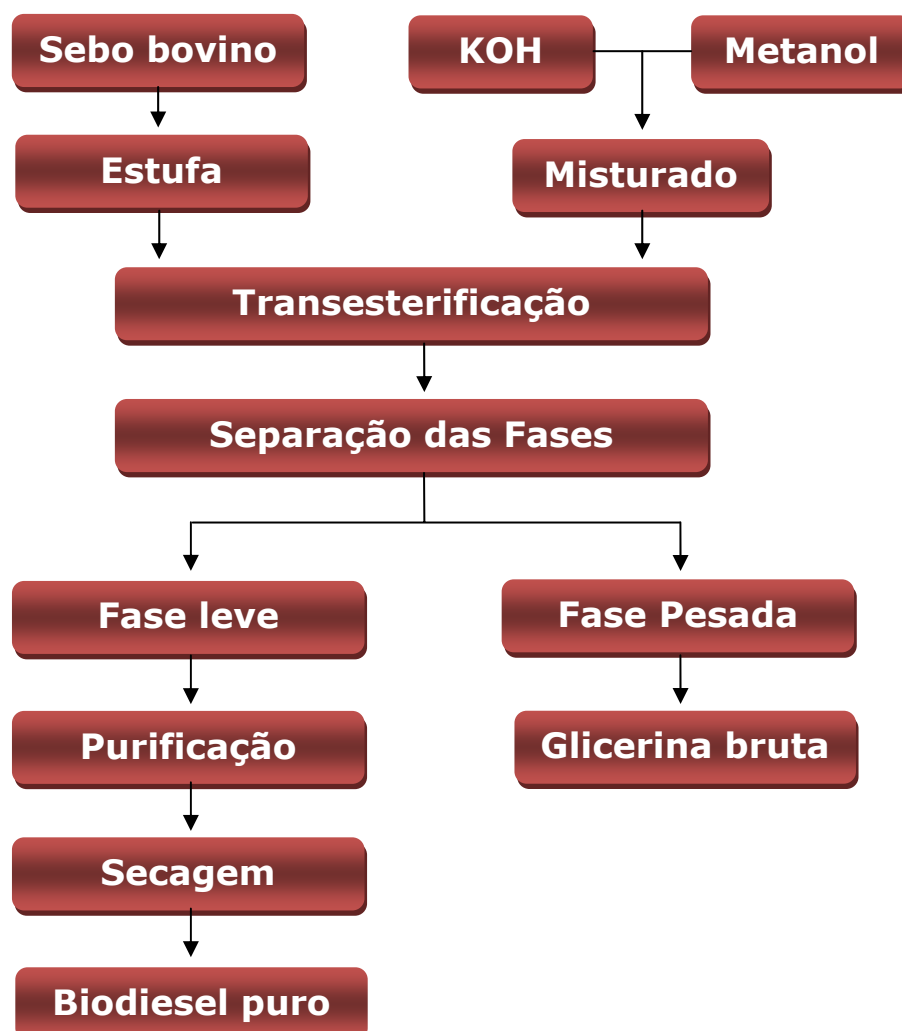


Figura 7 - Esquema do processo utilizado para a produção do biodiesel.

4.4.1 Transesterificação metílica do sebo bovino

A produção do biodiesel em escala de laboratório foi realizada em bateladas de 100 g de sebo, que foi previamente aquecido a 50 °C em banho-maria (Figura 8) obedecendo-se as condições reacionais para cada ensaio contido no planejamento experimental.

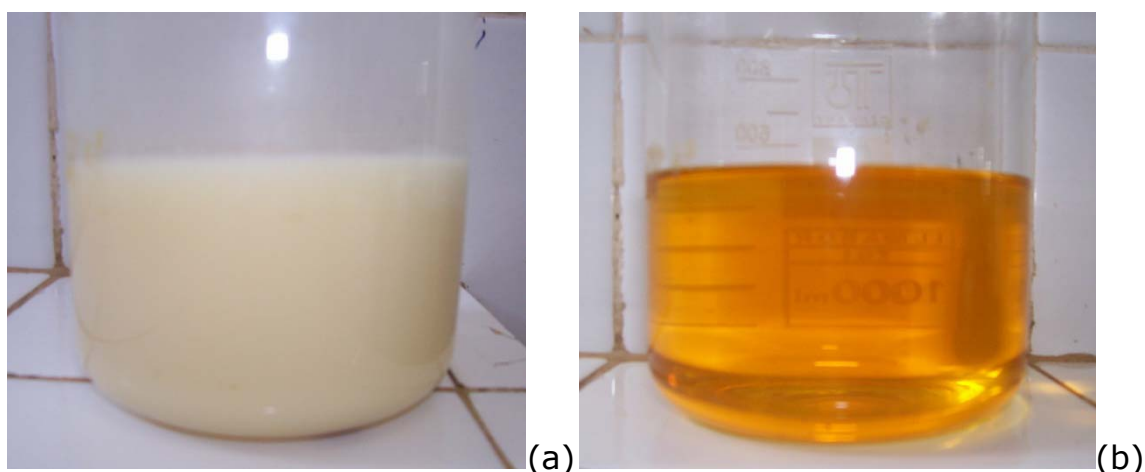


Figura 8 - Sebo bovino, a temperatura ambiente (a) e a 50 °C (b)

A síntese iniciou-se com a mistura do metanol com o KOH, à temperatura ambiente, até a solubilização total do catalisador. Adicionou-se 100 g da gordura e metóxido em excesso de álcool em um balão e manteve-se a mistura reacional em agitação constante.

Para a promoção da transesterificação utilizou-se um conjunto de acessórios composto por um agitador mecânico adaptado a uma haste com uma hélice na parte inferior, um balão de reação, manta de aquecimento, termômetro e um condensador de refluxo, ilustrado na Figura 9.

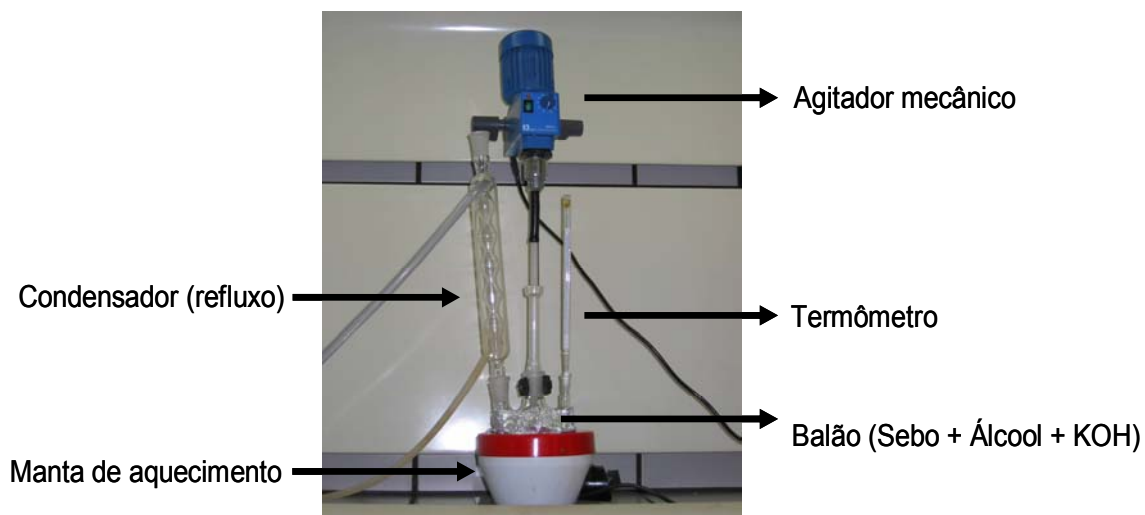


Figura 9 - Equipamento para reação de transesterificação

4.4.2 Decantação das fases biodiesel/glicerina

Após a reação de transesterificação, a mistura obtida passou por um processo de destilação do álcool em excesso. Em seguida, a mistura éster-glicerina foi transferida para um funil de decantação, e mantida em repouso por 12 h, obtendo-se duas fases: biodiesel e glicerina (Figura 10).

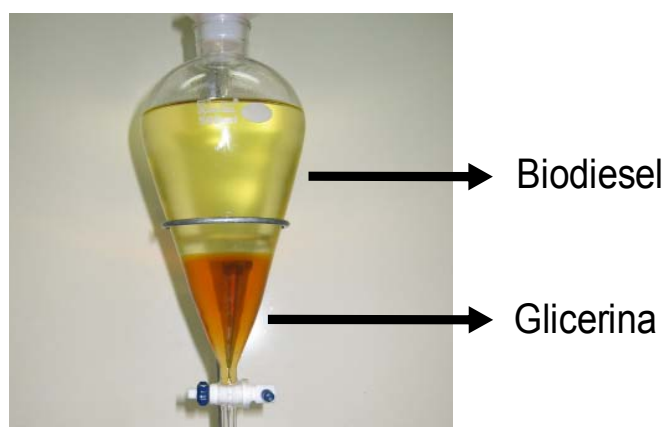


Figura 10 - Decantação da glicerina e do biodiesel

4.4.3 Purificação do biodiesel metílico de sebo bovino

O biodiesel metílico de sebo bovino foi lavado inicialmente com água destilada a 45-50 °C, a segunda lavagem foi realizada com solução de HCl 1% e as demais com água destilada a 45-50 °C. Em todas as lavagens utilizou-se a técnica de borbulhamento com ar, por um período de 30 min (Figura 11).

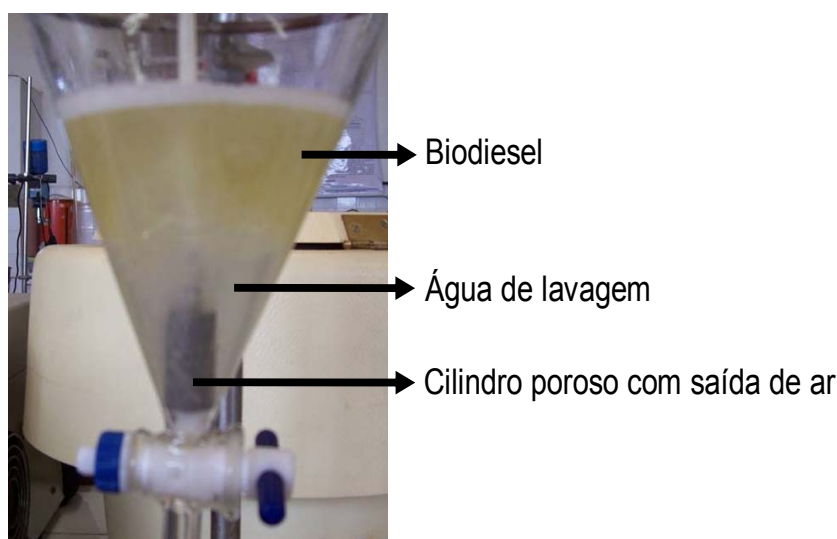


Figura 11 - Processo de purificação do biodiesel

Completada a etapa de lavagem, deixou-se a mistura (biodiesel/água) em repouso em um funil de decantação por 15 min, a fim de promover a completa separação das fases.

O quantitativo de lavagens é estabelecido pelo monitoramento do pH da água de lavagem que deve ficar em torno de 6,5, idêntico ao da água destilada, indicando desta forma que todas as impurezas como álcool em excesso, a glicerina residual e catalisador do biodiesel foram eliminadas.

Finalizou-se o processo levando o biodiesel para a estufa a 110 °C por 3 h, em seguida, fói resfriado e pesado. O biodiesel metílico de sebo bovino foi submetido a análises físico-químicas para a sua caracterização.

4.5 Técnicas de caracterização do sebo bovino e do biodiesel metílico de sebo bovino.

4.5.1 Análises físico-químicas.

Determinou-se o índice de acidez, densidade e viscosidade do sebo bovino. Os testes foram realizados seguindo as normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) e do Standard Methods for the Analysis of Oils, Fats and Derivatives (SMAOFD). Os métodos para a especificação da material-prima encontram-se na Tabela 5

Tabela 5 - Parâmetros e seus respectivos métodos para a especificação do sebo bovino.

Parâmetros	Métodos
Massa Específica a 20 °C, Kg/m ³	ASTM D 1298
Índice de Acidez (MG KOH/g gordura	SMAOFD 2.201
Umidade e matéria volátil (%)	SMAOFD 2.602
Viscosidade Cinemática a 40 °C, mm ² .s ⁻¹	ASTM D 445

As análises físico-químicas do biodiesel seguem as normas da “Associação Brasileira de Normas Técnicas” (ABNT), “American Society for Testing and Materials” (ASTM), a “International Organization for Standardization” (ISO) e do “Comité Européen de Normalisation” (CEN). Em geral, compreende os ensaios de Densidade, Viscosidade, Ponto de fulgor, Teor de ésteres, Metanol e Glicerina no biodiesel. Os métodos para a especificação do biodiesel metílico e de sebo bovino (materia-prima) encontram-se na Tabela 6

Tabela 6 - Parâmetros e seus respectivos métodos para a especificação do biodiesel metílico de sebo bovino

Parâmetros	Métodos
Massa Específica a 20 °C, Kg/m ³	ASTM D 1298
Viscosidade Cinemática a 40 °C, mm ² .s ⁻¹	ASTM D 445
Ponto de fulgor (°C)	NBR 14598
Glicerina livre (%)	ASTM D 6584 (8) (9)
Umidade e matéria volátil (%)	SMAOFD 2.602
Ésteres (%)	EM 14103

4.5.2 Cromatografia gasosa.

O sebo bovino foi submetido a uma metanólise de triacilglicerídeos em meio alcalino e os ésteres obtidos foram analisados utilizando um Cromatógrafo a gás, marca VARIAN, modelo CP-3800, acoplado a um detector de ionização em chama (CG-FID), equipado com um injetor de divisão de fluxo (1:50) e uma coluna capilar de sílica fundida VARIAN (5% fenil e 95% dimetilpolisiloxano) com dimensões de 30 m x 0,25 mm d.i. e 0,25 µm de espessura do filme e as seguintes condições cromatográficas: 1,0 µL de volume de amostra injetada; Hélio com 99,95% de pureza, como gás de arraste; 1,2 mLmin⁻¹ de fluxo da coluna; 300 °C de temperatura no detector; 290 °C de temperatura no injetor; programação de temperatura no forno de 150 °C por 1 min, de 150 a 240 °C com 10 °C/min e 240 °C por 2 min, de 240 a 300 °C com 15 °Cmin⁻¹ e 300 °C por 5 min. Inicialmente, injetou-se um padrão de mistura de ésteres metílicos, utilizando o mesmo método para a identificação dos picos no cromatograma de cada amostra dos esteres metilicos provenientes da metanólise do sebo bovino.

A conversão da gordura, em ésteres metilicos, para cada ensaio do planejamento fatorial com as condições definidas de razão gordura:metanol, teor de catalisador e tempo de reação, foram também

obtidas pelo método cromatográfico (CG-FID), nas condições descritas no parágrafo anterior.

O biodiesel metílico otimizado pelo planejamento fatorial assim como o sebo bovino, foram submetidos à identificação e quantificação dos perfis dos ácidos graxos por cromatografia gasosa acoplada a um espectrômetro de massa GC-MS, marca SHIMADZU, modelo QP 2010 com coluna capilar Durabond, com fase estacionária DB-5HT (30 m de comprimento, 0,32 mm de diâmetro interno e 0,10 µm de espessura de filme, com intervalo de temperatura de -60 a 400 °C).

Foram injetados 1 µL das amostras, com temperatura do injetor de 290 °C, no modo split 1:50. A temperatura inicial (oven) da coluna foi de 150 °C com a seguinte programação (Tabela 7):

Tabela 7 - Programação do Cromatógrafo à Gás.

Taxa de aquecimento (°C/min)	Temperatura final (°C)	Temperatura Isoterma (min)
0	150	1
2	170	1
1	185	1
5	240	2
20	300	2

Todas as análises foram efetuadas com o gás de arraste hélio, cujo fluxo foi de 42,3 cm.s⁻¹. A temperatura do detector de massa e a temperatura da interface foram de 250 °C, com o início e o final da relação m/z de 40 e 1000, respectivamente. A caracterização dos perfis dos ácidos graxos ocorreu por comparação do espectro de massa com os padrões existentes na biblioteca do software (Mass Spectral Database NIST/EPA/NIH). Com base nos valores da área total dos picos

identificados, sendo estes correspondentes a 100%, pôde-se quantificar a porcentagem de ácidos graxos em função da área relativa de cada pico.

4.5.3 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho.

Os espectros de absorção na região de infravermelho do sebo bovino e do biodiesel metílico foram obtidos utilizando um espectrofotômetro, marca Variam, modelo 3100 FT-IR Serie Excalibur, acoplado com porta amostra ATR, resolução de 4 cm^{-1} e faixa de análise de 4.000 a 650 cm^{-1} , a fim de se analisar os diferentes grupos funcionais, intensidade de absorção e suas respectivas ligações.

4.5.4 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear Protônica (RMN ^1H).

Os espectros de RMN ^1H do sebo bovino e do seu respectivo biodiesel metílico foram obtidos através de um espectrofotômetro, marca VARIAN, modelo GEMINI 300BB, em clorofórmio deuterado.

4.6 Estudo térmico

4.6.1 Termogravimetria.

As curvas TG foram obtidas em um analisador térmico, marca TA Instruments, modelo SDT 2960, através do método dinâmico de análise, com razões de aquecimento de 10 , 15 e $20\text{ }^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, em atmosferas de ar sintético e na razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ e atmosfera de oxigênio com fluxo de $110\text{ mL}.\text{min}^{-1}$ no intervalo de $28 - 600\text{ }^{\circ}\text{C}$, utilizando cadinho de alumina e massa de $\approx 10\text{ mg}$.

4.6.2 Calorimetria exploratória diferencial.

As curvas calorimétricas para o sebo bovino e o biodiesel metílico de sebo bovino, foram obtidas em um Calorímetro Exploratório Diferencial Modulado, marca TA Instruments, modelo DSC 2920, em atmosfera de ar sintético, fluxo de 1100 mL min^{-1} , com temperatura variando de 28 até 600 °C, razão de aquecimento de $10 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, com cadinho de alumínio.

4.6.3 Calorimetria Exploratória Diferencial com Temperatura Modulada.

As curvas calorimétricas exploratórias diferenciais moduladas (TMDSC) do sebo bovino e do biodiesel metílico, foram obtidas em um Calorímetro Exploratório Diferencial com Temperatura Modulada, marca TA Instruments, modelo TMDSC 2920, sob atmosfera de nitrogênio, com fluxo de 110 mL min^{-1} , na razão de aquecimento de $5 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e intervalo de temperatura de -50 a 100 °C, no modo de operação Modulado ($\pm 1 \text{ }^{\circ}\text{C}$ a cada 40 s), sendo utilizado cadinho de alumínio hermético, com massa de 10 mg.

4.6.4 Calorimetria Exploratória Diferencial Pressurizada.

O sebo bovino e o biodiesel metílico foram analisados em um Calorímetro Exploratório Diferencial acoplado a uma célula de pressão, da marca TA Instruments, modelo DSC 2920. A análise foi realizada no método dinâmico. E as curvas foram obtidas utilizando cadinho de Platina, com cerca de 10 mg da amostra, sob atmosfera de oxigênio e pressão de 203 psi (equivalente a 1400 kPa), com razão de aquecimento de $5 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, no intervalo de temperatura de 25 a 600 °C.

Resultados e Discussão

5. Resultados e Discussão

A discussão dos resultados foi dividida em nove sub-capítulos, iniciando com o controle de qualidade da matéria prima, de acordo com as normas nacionais da "Associação Brasileira de Normas Técnicas" (ABNT) e internacionais do "Standard Methods for the Analysis of Oils, Fats and Derivatives" (SMAOFD); a otimização das condições reacionais do processo de transesterificação do sebo bovino, feita através de um planejamento experimental; e a caracterização do biodiesel metílico do sebo bovino, realizada empregando-se as normas da Sociedade Americana para Testes e Materiais "American Society for Testing and Materia" (ASTM), da Organização Internacional de Padronização "Interternational Organization for Standardization" (ISO) e do Comitê Europeu de Normalização "Comitê Européen de Normalisation" (CEN) indicadas na Resolução nº 42, de 24 de novembro de 2004, através do Regulamento Técnico Nº. 04/2004, da ANP.

5.1 Cálculo do peso molecular do sebo bovino

O sebo bovino foi submetido a uma metanólise de triglicerídeos em meio alcalino e os ésteres obtidos foram analisados por um método cromatográfico (CG-FID). O teor de ácidos graxos que compõem o sebo foi determinado a partir da conversão dos teores dos ésteres, conforme a Equação 2, e estes estão apresentados na Tabela 8.

$$\%_{\text{ác.grax}} = \sum \frac{MM_{\text{éster}}}{MM_{\text{ác.grax.}} \times \%_{\text{éster}}} \quad (2)$$

Tabela 8 - Percentual de ácidos graxos no sebo bovino.

ÉSTERES			ÁCIDO GRAXO		
Nome	Massa Molar	(%)	Nome	Massa Molar	(%)
Octanoato	158	0,0746	Octanóico	144	0,0680
Decanoato	186	0,0847	Decanóico	172	0,0783
Dodecanoato	214	0,4487	Dodecanóico	200	0,4193
Tetradecanoato	242	3,6991	Tetradecanóico	228	3,4851
Hexadecanoato	270	17,8581	Hexadecanóico	256	16,9321
Estereato (+Oleato)	298	57,5531	Estearíco (+Oléico)	284	54,8493
Linoleato	294	0,4834	Linoléico	280	0,4604
Linolenato	292	0,8249	Linonênico	278	0,7853

O sebo bovino apresenta massa molar média de 861,653 g.mol⁻¹, calculada através da equação 3, que consiste no somatório da multiplicação do % molar do ácido graxo contido no sebo e sua massa molar, multiplicada por três e dividido pelo somatório do % molar dos ácidos graxos total.

$$MM_{\text{gordura}} = \frac{\sum (\%_{\text{molar do ac. graxo}} \times MM_{\text{ac. graxo}})}{\sum (\%_{\text{molar do ac. graxo}})} \times 3 + 38,04 \quad (3)$$

Em que:

M.M._{gordura} = Massa Molecular da gordura (g/mol);

M.M._{ac. graxo} = Massa Molecular médio dos ácidos graxos contidos na gordura;

%_{molar ac. graxo} = Percentual molar dos ácidos graxos contidos na gordura;

5.2 Análises físico-químicas do sebo bovino

As caracterizações físico-químicas do sebo bovino foram realizadas determinando-se alguns parâmetros, mediante as especificações das normas da ABNT e SMAOFD publicadas pela IUPAC (1987) para óleos e gorduras.

O índice de acidez, que indica o teor de ácidos graxos livres no sebo, é uma importante característica da gordura, pois os ácidos graxos formam em meio básico, os sais de ácidos graxos (sabão) responsáveis pela formação de emulsão durante a purificação do biodiesel e, conseqüentemente, uma redução do rendimento da reação. Também é importante frisar que a acidez elevada pode catalisar reações intermoleculares, as quais afetariam a estabilidade térmica do combustível na câmara de combustão, bem como a ação corrosiva nos componentes metálicos no motor. O teor de água também afeta o processo de transesterificação, tendo em vista, que na presença do catalisador KOH pode hidrolisar os ésteres.

Uma vez que a transesterificação é influenciada pelas propriedades da gordura utilizada, antes de iniciar a síntese do biodiesel foram realizadas algumas análises químicas do sebo bovino, conforme os resultados apresentados na Tabela 9.

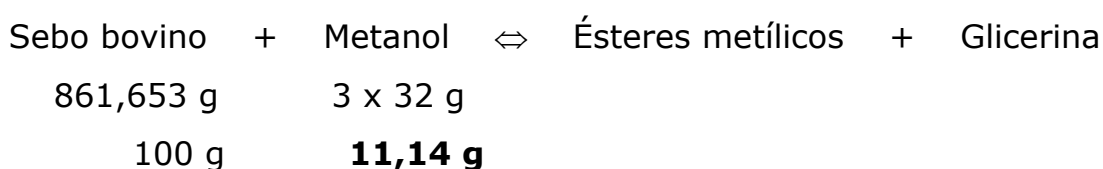
Tabela 9 - Análises físico-químicos do sebo bovino.

ENSAIOS	SEBO BOVINO
Aspecto Físico	Líquido Amarelo
Umidade e matéria volátil (%)	0,760
Índice de Acidez (mg KOH/g)	3,3
Massa Específica (g/cm ³)	0,8757
Viscosidade Cinemática (mm ² /s), 50 °C	5,67

A literatura indica que as condições ideais para a produção de biodiesel, no que se refere à umidade e acidez, são valores abaixo de 0,5% e 2,0 mg de KOH/g respectivamente. Os resultados da Tabela 9 mostram que o sebo bovino não está dentro desses limites, mesmo assim a gordura animal foi utilizada nos estudos do planejamento fatorial do biodiesel metílico de sebo bovino.

5.3 Cálculo da razão molar gordura:metanol

A transesterificação é a reação de um lipídio com um álcool para formar ésteres e um subproduto, o glicerol. Como essa reação é de equilíbrio, faz-se necessário um excesso de álcool para forçar o deslocamento no sentido do produto desejado. A estequiometria para a reação é de 1:3 (gordura:metanol). Contudo, na prática, essa relação aumenta para a geração do produto.



Sabe-se que:

$$N^{\circ} \text{ moles do sebo} = \frac{m(\text{sebo})}{PM(\text{sebo})} = \frac{100 \text{ g}}{861,653 \text{ g}} = 0,116 \text{ moles}$$

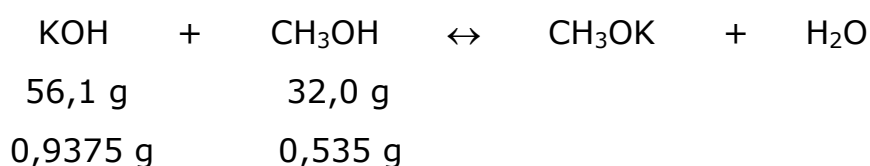
E que:

$$N^{\circ} \text{ moles me tan ol} = \frac{m(\text{me tan ol})}{PM(\text{me tan ol})} = \frac{11,14 \text{ g}}{96 \text{ g}} = 0,116 \text{ moles}$$

Portanto, a razão molar 1:3, corresponde a 100 g do sebo bovino/11,14 g de MeOH.

O Hidróxido de potássio adicionado ao meu reacional reage com o metanol formando o metóxido, que vai promover a reação de

transesterificação. Em média utilizou-se 1,5 g de KOH de pureza 84,5%, significa que há somente 1,2675 g ($1,5 \text{ g} \times 0,845$) de KOH puro. Boa parte da base é consumida pelos ácidos graxos livres na gordura, como o sebo bovino possui uma acidez total de 3,3 mg KOH/1 g sebo (ou 0,33 g KOH/100 g sebo), portanto apenas 0,9375 g ($1,2675 \text{ g} - 0,33 \text{ g}$) de KOH participarão da reação.



Desse modo, a quantidade de álcool que realmente deverá corresponder a razão molar gordura:metanol 1:3 será de 100:11,66, ou seja, para transesterificar 100 g da gordura é necessário no mínimo 11,66 g ($11,14 + 0,535$) de metanol.

5.4 Planejamento fatorial

Para o estudo do efeito de 4 fatores (razão gordura:metanol, teor de KOH, temperatura e tempo de reação), o planejamento de dois níveis requer a realização de $2 \times 2 \times 2 \times 2 = 2^4 = 16$ ensaios diferentes e mais 8 pontos axiais e 4 ensaios no ponto central. Cada um desses experimentos, em que o sistema é submetido a um conjunto de níveis definido, é um ensaio experimental. Desta forma, promoveu-se a transesterificação do sebo bovino para todas as possíveis combinações dos níveis dos fatores obtidos no planejamento, conforme a matriz ilustrada na Tabela 10 e registrou-se as respostas observadas de rendimentos em massa de biodiesel e teor de ésteres

Tabela 10 - Matriz de Planejamento fatorial 2^4 para Biodiesel Metílico de Sebo Bovino.

E N S A I O S	Variáveis Independentes								Variáveis Dependentes** (Rendimento)	
	Codificadas				Reais*				R (%)	E (%)
	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	T	t	C	GM		
1	-1	-1	-1	-1	60	90	1,0	1:8	87,40	98,1224
2	-1	-1	-1	1	60	90	1,0	1:10	84,24	98,2428
3	-1	-1	1	-1	60	90	2,0	1:8	78,96	99,3259
4	-1	-1	1	1	60	90	2,0	1:10	78,16	99,2807
5	-1	1	-1	-1	60	150	1,0	1:8	85,68	99,2574
6	-1	1	-1	1	60	150	1,0	1:10	86,50	98,8756
7	-1	1	1	-1	60	150	2,0	1:8	77,84	99,4401
8	-1	1	1	1	60	150	2,0	1:10	79,92	99,6028
9	1	-1	-1	-1	80	90	1,0	1:8	75,74	98,1798
10	1	-1	-1	1	80	90	1,0	1:10	78,36	98,6508
11	1	-1	1	-1	80	90	2,0	1:8	71,58	99,5004
12	1	-1	1	1	80	90	2,0	1:10	77,64	99,2608
13	1	1	-1	-1	80	150	1,0	1:8	76,12	99,1175
14	1	1	-1	1	80	150	1,0	1:10	76,10	98,7363
15	1	1	1	-1	80	150	2,0	1:8	75,76	99,8939
16	1	1	1	1	80	150	2,0	1:10	70,84	99,7814
17	-2	0	0	0	50	120	1,5	1:9	89,44	98,9258
18	2	0	0	0	90	120	1,5	1:9	85,34	99,4629
19	0	-2	0	0	70	60	1,5	1:9	73,00	99,1114
20	0	2	0	0	70	180	1,5	1:9	69,26	99,7325
21	0	0	-2	0	70	120	0,5	1:9	71,50	98,3754
22	0	0	2	0	70	120	2,5	1:9	69,74	98,9524
23	0	0	0	-2	70	120	1,5	1:7	79,16	98,4260
24	0	0	0	2	70	120	1,5	1:11	78,60	99,3031
25	0	0	0	0	70	120	1,5	1:9	85,62	99,4351
26	0	0	0	0	70	120	1,5	1:9	84,90	99,3723
27	0	0	0	0	70	120	1,5	1:9	86,56	99,4875
28	0	0	0	0	70	120	1,5	1:9	87,48	99,3174

* T = Temperatura (°C); t = Tempo de reação (min); C = Catalisador (%) e GM = Gordura:Metanol.

** R = Rendimento de Biodiesel em Massa e E = Teor de Ésteres.

5.4.1 Rendimento em massa para o biodiesel metílico de sebo bovino

Os valores calculados de todos os efeitos principais, suas interações e erro padrão para o biodiesel metílico de sebo bovino em função do rendimento em massa estão apresentados na Tabela 11, sendo os termos lineares associados à letra L e os termos quadráticos com Q.

Tabela 11 - Efeitos para os fatores e os erros padrão correspondente para o rendimento em massa de biodiesel metílico de sebo bovino.

	VALORES DOS EFEITOS	σ^*	t* (3)	p*
MÉDIA	86,14 ± 1,79	0,56	153,48	0,00
EFEITOS PRINCIPAIS				
1: Temperatura(L)	-5,40 ± 1,46	0,46	-11,78	0,00
1: Temperatura (Q)	1,22 ± 1,46	0,46	2,67	0,08
2: Tempo (L)	-0,90 ± 1,46	0,46	-1,96	0,14
2: Tempo (Q)	-6,91 ± 1,46	0,46	-15,07	0,00
3: KOH (L)	-3,58 ± 1,46	0,46	-7,81	0,00
3: KOH (Q)	-7,16 ± 1,46	0,46	-15,63	0,00
4: Gordura:MeOH (L)	0,13 ± 1,46	0,46	0,28	0,80
4: Gordura:MeOH (Q)	-3,03 ± 1,46	0,46	-6,61	0,01
INTERAÇÕES				
1/2	-0,71 ± 1,79	0,56	-1,27	0,30
1/3	2,31 ± 1,79	0,56	4,11	0,03
1/4	0,60 ± 1,79	0,56	1,07	0,36
2/3	-0,08 ± 1,79	0,56	-0,14	0,90
2/4	-0,85 ± 1,79	0,56	-1,51	0,23
3/4	0,27 ± 1,79	0,56	0,48	0,66

(*) σ = Desvio Padrão e t = graus de liberdade

p = estatisticamente significativa em nível de 5% de probabilidade

Para que seja tomada a decisão de que os efeitos calculados sejam estatisticamente significativos, o valor de p correspondente deve ser menor do que 0,05, ao nível de significância de 95%.

O Gráfico de Pareto nos confirma esses dados em forma gráfica. E os valores observados nesse gráfico podem ser calculados para cada variável e interação entre as mesmas através da equação 4

$$t_{\text{calculado}} = \frac{\theta}{EP(\theta)} \quad (4)$$

Em que: θ o valor do efeito e $EP(\theta)$ o erro padrão do efeito.

O Gráfico de Pareto (Figura 12) obtido no planejamento experimental, para o rendimento em massa do biodiesel metílico de sebo bovino, onde o efeito é tão significativo quanto mais à direita da linha vermelha ele estiver, mostra também os efeitos das interações das variáveis duas a duas.

Portanto, os valores de p indicam que os fatores Temperatura (L), Tempo (Q), KOH (L e Q), razão gordura:metanol (Q) e a interação Temperatura/KOH são estatisticamente significativos a 95% de confiança, pois são menores que 0,05.

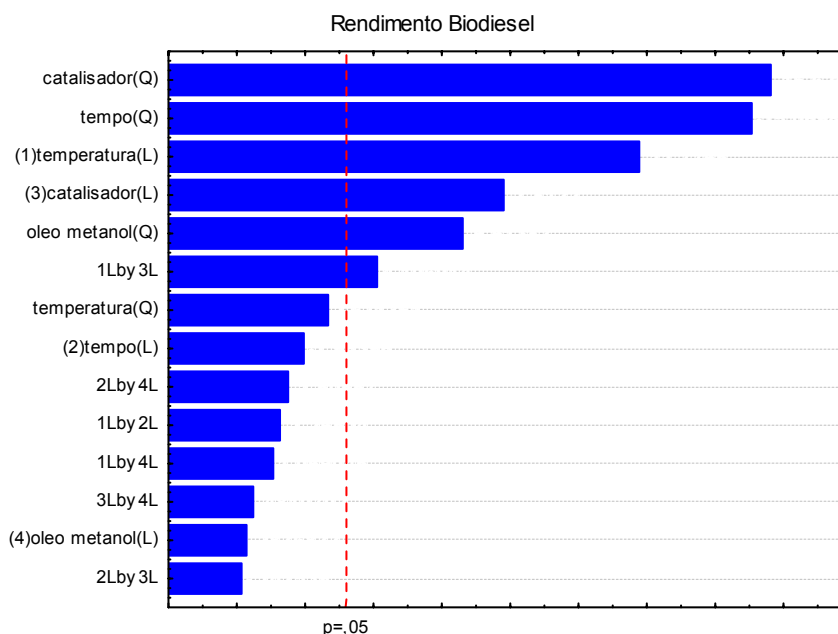


Figura 12 - Gráfico de Pareto para o rendimento em massa do biodiesel metílico de sebo bovino.

Segundo o gráfico, a quantidade de catalisador é a variável que mais interfere no rendimento. Essas variáveis influenciam no processo de produção de biodiesel metílico de sebo e isso ocorre de forma inversa (valor negativo do coeficiente), ou seja, quanto maior a quantidade de KOH, menor é o rendimento. Atribui-se esse efeito à dificuldade de separação das fases biodiesel/glicerina em função da reação secundária de saponificação dos ácidos graxos livres. Depois da quantidade de catalisador, as variáveis tempo, temperatura e razão gordura:metanol, respectivamente, apresentam influência no rendimento da reação e isso ocorre também de forma inversa, ou seja, quanto maior o tempo, a temperatura e a razão gordura:metanol, menor o rendimento da reação.

Os resultados expressos para cada combinação de níveis na matriz de planejamento para o biodiesel metílico de sebo bovino também foram submetidos à análise de regressão a fim de se obter os coeficientes para cada um dos parâmetros. Os coeficientes de regressão dos fatores e suas interações, apresentados na Tabela 12, foram obtidos através dos cálculos das estimativas por intervalo de confiança e pelo teste das hipóteses para os coeficientes. Usou-se para esse fim a equação 5.

$$IC(\theta)_{95\%} = \theta \pm [t \times EP(\theta)] \quad (5)$$

Em que:

θ = o coeficiente de regressão do modelo;

t = o grau de liberdade a 95%;

$P(\theta)$ = o erro padrão.

Tabela 12 - Coeficientes de Regressão para o rendimento em massa de biodiesel metílico de sebo bovino.

	Coeficientes de Regressão	σ^*	t* (3)	p*
MÉDIA	-47,50 $\pm$ 112,31	35,29	-1,35	0,27
EFEITOS PRINCIPAIS				
1: Temperatura(L)	-1,60 $\pm$ 1,37	0,43	-3,70	0,03
1: Temperatura (Q)	0,01 $\pm$ 0,00	0,00	2,67	0,08
2: Tempo (L)	1,12 $\pm$ 0,40	0,13	8,86	0,00
2: Tempo (Q)	-0,00 $\pm$ 0,00	0,00	-15,07	0,00
3: KOH (L)	21,14 $\pm$ 23,3	7,33	2,88	0,06
3: KOH (Q)	-14,32 $\pm$ 2,92	0,92	-15,63	0,00
4: gordura:MeOH (L)	26,53 $\pm$ 15,2	4,78	5,54	0,01
4: gordura:MeOH (Q)	-1,52 $\pm$ 0,73	0,23	-6,61	0,01
INTERAÇÕES				
1/2	-0,00 $\pm$ 0,00	0,00	-1,27	0,30
1/3	0,23 $\pm$ 0,18	0,06	4,11	0,03
1/4	0,03 $\pm$ 0,09	0,03	1,07	0,36
2/3	-0,00 $\pm$ 0,06	0,02	-0,14	0,90
2/4	-0,01 $\pm$ 0,03	0,01	-1,51	0,23
3/4	0,27 $\pm$ 1,79	0,56	0,48	0,66

(*) σ = Desvio Padrão t = graus de liberdade

p = estatisticamente significativo em nível de 5% de probabilidade

Observa-se que todos os efeitos, com exceção da Temperatura (Q) e KOH (L), foram significativos, pois os valores de p foram menores que 0,05 e que todas as interações, exceto a interação Temperatura (L) X KOH (L), não foram estatisticamente significativos, pois os valores de p foram maiores que 0,05.

O método mais utilizado para se avaliar a qualidade do ajuste de um modelo é a Análise de Variância (ANOVA). Os resultados da Tabela 12 demonstram que, para o rendimento em massa de biodiesel, as variáveis Temperatura (L), Tempo (Q), KOH (L e Q), razão gordura:metanol (Q) foram realmente significativas ($p < 0,05$).

Para facilitar o entendimento da ANOVA, na Tabela 13, faz-se necessária a interpretação do significado de cada soma quadrática.

A Soma Quadrática da Regressão (SQ_R) representa a soma dos desvios das previsões feitas pelo modelo, em relação à média global. A Soma Quadrática Residual (SQ_r) representa a soma das diferenças entre os valores observados e os valores previstos. A Soma Quadrática Total (SQ_T) representa a soma dos desvios dos valores observados, em relação à média global.

Tabela 13 - Análise de Variância do modelo rendimento em massa de biodiesel metílico de sebo bovino.

EFEITOS	SOMA QUADRÁTICA	GRAU DE LIBERDADE	MÉDIA QUADRÁTICA	VALOR F		P*
				CALC.	TAB.	
1: Temperatura(L)	174,74	1	174,74	138,69		0,00
1: Temperatura (Q)	8,99	1	8,99	7,14		0,08
2: Tempo (L)	4,86	1	4,86	3,86		0,14
2: Tempo (Q)	286,14	1	286,14	227,10		0,00
3: KOH (L)	76,90	1	76,90	61,03		0,00
3: KOH (Q)	307,67	1	307,67	244,18		0,00
4: Gordura:MeOH (L)	0,10	1	0,10	0,08		0,80
4: Gordura:MeOH (Q)	55,12	1	55,12	43,74		0,01
Regressão (R)	1106,81	14	79,06	8,82	2,53	
Resíduos (r)	116,53	13	8,864	-	-	
Falta de ajuste (FA)	112,75	10	11,275	8,95	8,79	
Erro puro (EP)	3,78	3	1,26	-	-	
Total	990,28	27	-	-	-	
R ²	0,882					

(*) estatisticamente significativa em nível de 5% de probabilidade

Em um modelo bem ajustado, a Soma Quadrática Residual (SQ_r) deve ser pequena de forma que os valores observados e os valores previstos sejam próximos. Através da equação $SQ_T = SQ_R + SQ_r$, nota-se que isso equivale dizer que a SQ_T deve ser aproximadamente igual a SQ_R .

A Soma Quadrática Residual pode ser dividida em duas parcelas, assim: $SQ_r = SQ_{EP} + SQ_{FA}$, sendo a Soma Quadrática devido ao erro puro (SQ_{EP}), que nos dará uma medida do erro aleatório, ou seja, do erro inerente aos nossos experimentos, não tendo nada a ver com o modelo ajustado; e a Soma Quadrática é devido à falta de ajuste do modelo (SQ_{FA}).

A Soma Quadrática Residual do modelo em estudo, a partir dos dados contidos na Tabela 13, foi de $SQ_r = 116,53$, obtido pela soma da Falta de Ajuste (112,75) com o Erro Puro (3,78). A Soma Quadrática da Regressão (SQ_R) pode ser obtida através da diferença entre Soma Quadrática Total (SQ_T) e a Soma Quadrática Residual (SQ_r). Assim, $SQ_R = 873,75$.

A Média Quadrática é a Soma Quadrática dividida pelo Grau de Liberdade. Segundo o Teste de Fischer, o F calculado é a divisão Média Quadrática da Regressão (MQ_R) e a Média Quadrática Residual (MQ_r). Portanto, observou-se que, no nível de confiança 95%, o valor calculado de F (MQ_R/MQ_r) foi de 8,82, enquanto que o $F_{14,13}$ tabelado é 2,53, indicando uma regressão significativa, visto que o valor calculado de F é três vezes maior que o F tabelado. Entretanto existem evidências de Falta de Ajuste não muito significativa ao nível de confiança 95%, pois o valor calculado de F (MQ_{FA}/MQ_{EP}) foi de 8,85 próximo ao do $F_{10,3}$ tabelado que é de 8,79, pois o modelo não precisaria de ajuste quanto menor for o F calculado em relação ao F tabelado.

Para o modelo em estudo o valor do coeficiente de determinação (R^2) foi igual a 0,882, o que significa que 88,20% das variações no rendimento em massa do biodiesel são explicados pelo modelo ajustado, pode-se dizer que a regressão é significativa e pode ser utilizada para fins preditivos, conforme ilustra a Figura 13.

A comparação das respostas observadas com os valores previstos pelo modelo é outra forma de analisarmos a qualidade do ajuste do modelo estudado. Pelo gráfico, os valores previstos versus valores

observados revelam que os mesmos estão próximos da reta vermelha e, além disso, os desvios entre eles estão distribuídos normalmente, ou seja, os desvios positivos e negativos estão na mesma proporção, não há portanto um comportamento tendencioso, indicando que este é um bom modelo.

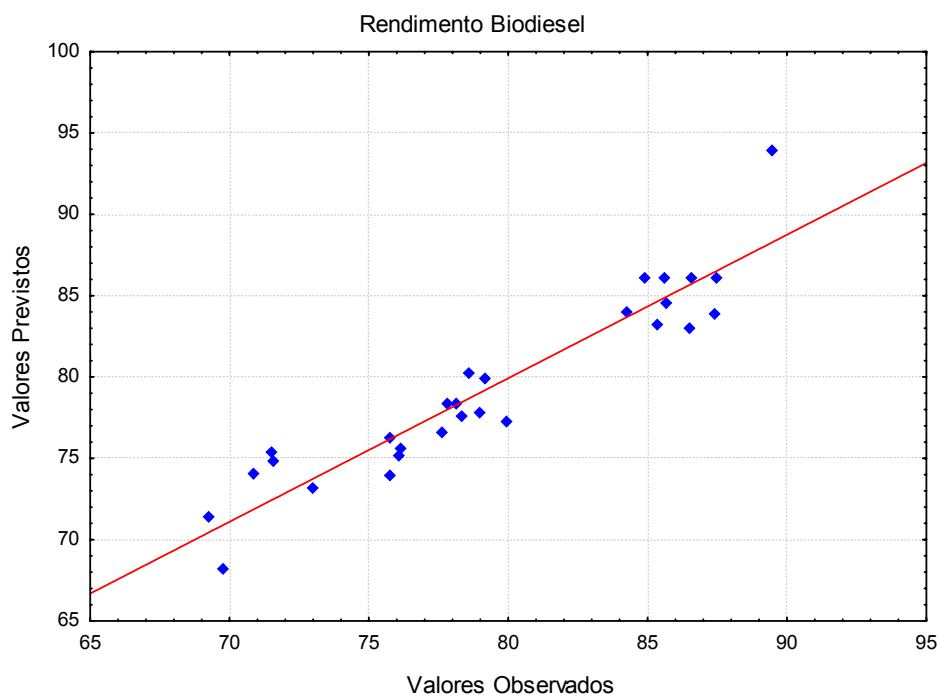


Figura 13 - Valores previstos pelo modelo e valores observados no experimento para o rendimento em massa do biodiesel metílico de sebo bovino.

A superfície de resposta, que permite a definição das condições mais adequadas que maximizam a resposta, foi utilizada para definir as faixas ótimas operacionais para o processo de produção do biodiesel metílico de sebo bovino, em função do rendimento em massa.

O modelo quadrático aqui estudado segue a seguinte expressão geral (Equação 6), para duas variáveis:

$$\gamma_i = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{12}x_1x_2 \quad (6)$$

A equação γ , em função dos coeficientes de regressão, que foi ajustada aos dados experimentais, é apresentada abaixo, demonstrando que todas as variáveis estudadas afetaram o rendimento em massa de biodiesel. Os coeficientes negativos obtidos para as variáveis explicam a redução do percentual de rendimento.

KOH x Gordura:Metanol

$$\gamma = -47,50 + 21,14y - 14,22y^2 + 26,53x - 1,51x^2 + 16,1y + 2,1x - 0,36y - 1,68x + 0,27yx - 12,91$$

Tempo x Gordura:Metanol

$$\gamma = -47,5 + 1,12y - 0,004y^2 + 26,53x - 1,51x^2 - 0,08y + 2,1x - 0,004y - 0,01yx + 0,4x - 58,35$$

Tempo x KOH

$$\gamma = -47,5 + 1,12y - 0,004y^2 + 21,14x - 14,32x^2 - 0,084y + 16,1x - 0,003yx - 0,13y + 2,43x + 52,86$$

Tempo x Temperatura

$$\gamma = -47,5 - 1,6x + 0,006x^2 + 1,12y - 0,004y^2 - 0,0012xy + 0,34x + 0,27x - 0,004y - 0,13y + 119,1$$

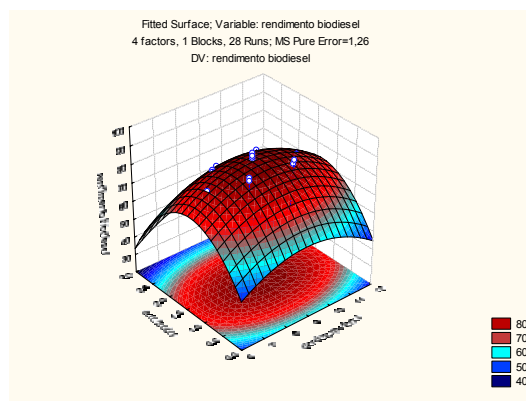
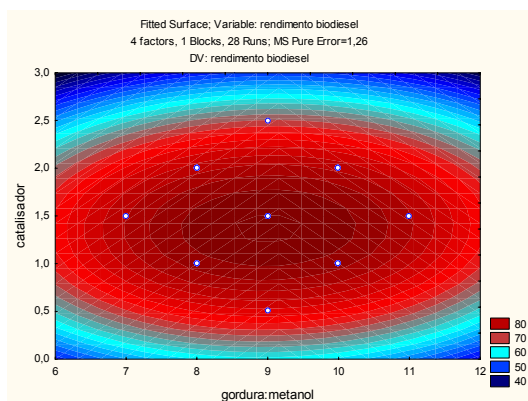
KOH x Temperatura

$$\gamma = -47,5 - 1,6x + 0,006x^2 + 21,14y - 14,3y^2 - 0,14 + 0,23xy + 0,27x - 0,36y + 2,43y + 179,9$$

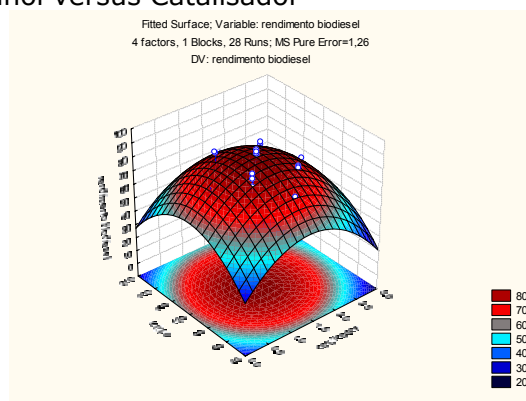
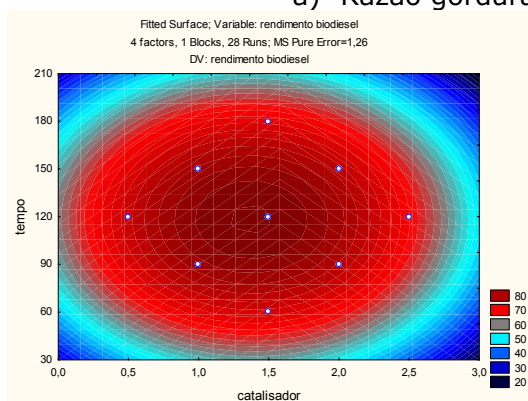
Gordura:Metanol x Temperatura

$$\gamma = -47,5 - 1,6x + 0,006x^2 + 26,5y - 1,5y^2 - 0,14x + 0,34x + 0,03xy - 1,68y + 0,4y + 78,1$$

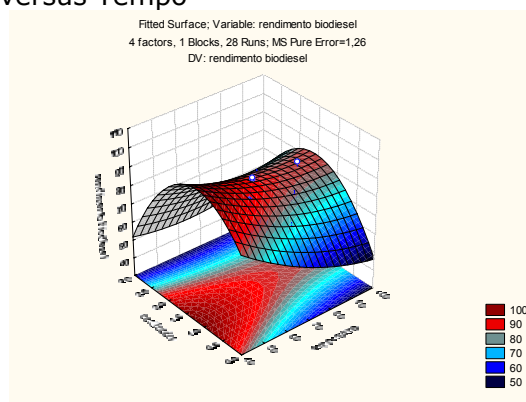
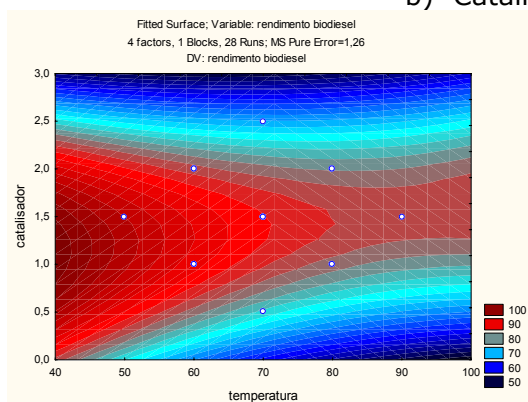
Como todas as variáveis estudadas apresentaram influência no processo de produção do biodiesel, plotou-se as curvas de contorno com suas respectivas superfícies de respostas do rendimento em massa de biodiesel em função de duas variáveis, para observação das melhores faixas de respostas, conforme ilustrado na Figura 14. A inclinação da curva permite a avaliação do efeito da variável sobre o rendimento.



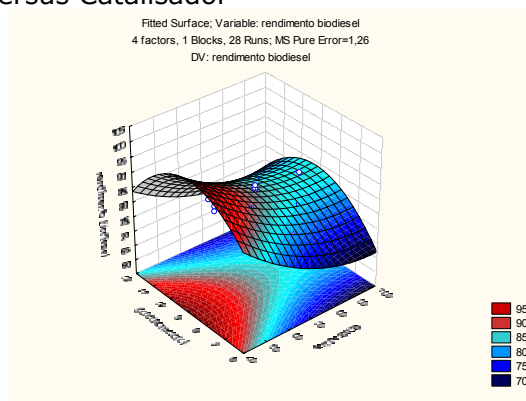
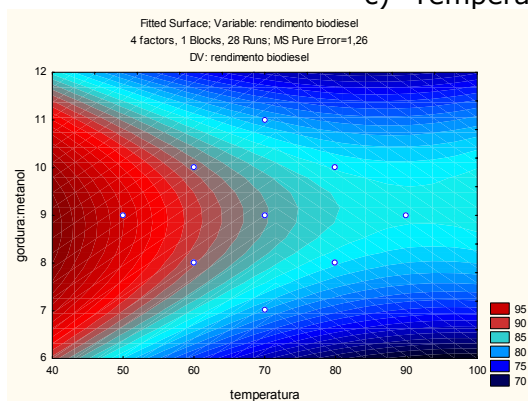
a) Razão gordura:metanol versus Catalisador



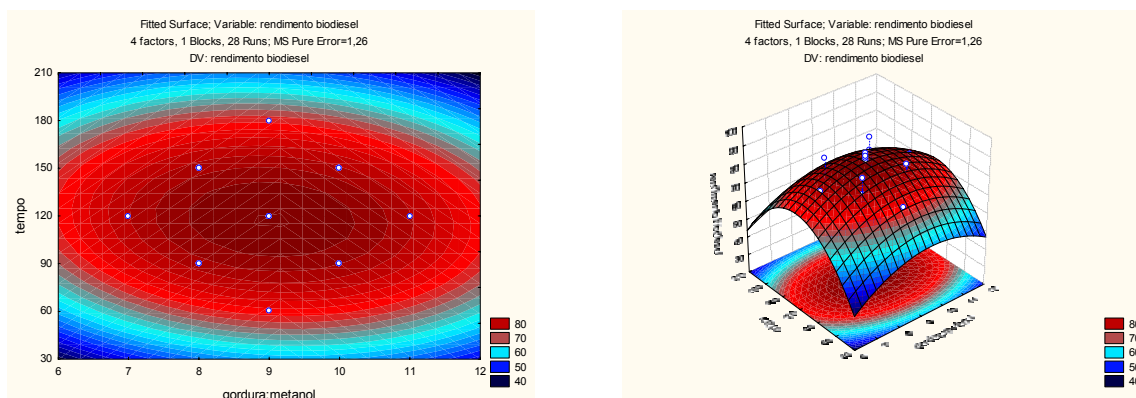
b) Catalisador versus Tempo



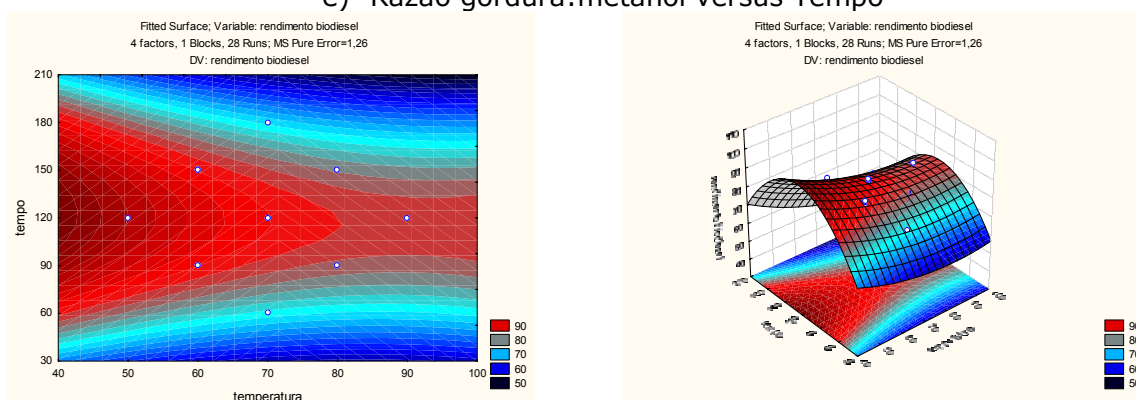
c) Temperatura versus Catalisador



d) Temperatura versus Razão gordura:metanol



e) Razão gordura:metanol versus Tempo



f) Temperatura versus Tempo

Figura 14 - Superfícies de respostas e curvas de contorno em função do rendimento em massa de biodiesel metílico de sebo bovino, para Razão gordura:metanol versus KOH (a); KOH versus Tempo (b); Temperatura versus KOH (c); temperatura versus razão gordura:metanol (d); razão gordura:metanol versus tempo (e) e temperatura versus tempo (f).

Os valores de rendimento em massa do biodiesel metílico de sebo bovino obtidos com a concentração de KOH em torno de 1,5% e razão gordura:metanol de 1:9 resultam em rendimentos em massa de 80% (Figura 14a). Concentrações elevadas de hidróxido influenciam a formação de sais de ácidos graxos (sabão), dificultando assim o processo de purificação e ocasionando perda do produto.

Nas curvas de contorno e superfícies de resposta, a interação dos fatores catalisador versus tempo de reação, ilustrados na Figura 14b, observou-se que no tempo de 120 min o rendimento em massa é de 80 %, quando utiliza-se 1,5% de KOH.

O efeito das interações temperatura e catalisador resultam em um rendimento em massa de biodiesel superior a 90% quando a concentração de KOH é de 1,5% e temperatura do sistema reacional inferior a 60 °C.

A Figura 14d refere-se à interação da temperatura versus razão gordura:metanol, ilustram que o rendimento em massa de biodiesel acima de 90% ocorre em temperaturas inferior a 60 °C e razão gordura:metanol de 1:9.

Quanto a interação entre a razão gordura:metanol versus tempo, figura 14e, percebe-se que os valores de rendimento de 80 % são obtidos quando o tempo de reação é de 120 min.

A interação entre a temperatura e o tempo resulta em rendimento de biodiesel em torno de 90% quando o tempo reacional é de 120 min e a temperatura do sistema é inferior a 60 °C.

Os maiores rendimentos são obtidos quando se utiliza os níveis nos pontos centrais, das variáveis gordura:metanol, teor de KOH e tempo de reação. No entanto quando usa-se menores temperaturas obtêm-se maiores rendimentos.

Portanto, para obter um biodiesel metílico de sebo bovino com um rendimento em massa em média de 89% deve-se usar uma razão molar gordura:metanol de 1:9, 1,5% de catalisador, 120 min de reação e temperatura menor que 60 °C.

5.4.2 Teor de ésteres para o biodiesel metílico de sebo bovino

Uma vez determinado o teor de ésteres, um modelo empírico foi construído usando o programa Statistica 7.0, com o objetivo de verificar a significância das variáveis, bem como avaliar possíveis interações entre elas. Os principais efeitos assim como as interações que influenciam a produção de biodiesel, para a resposta teor de ésteres, encontram-se ilustrados na Tabela 14.

Tabela 14 - Efeitos para os fatores e os erros padrão correspondente para o teor de ésteres de biodiesel metílico de sebo bovino.

	Valores dos Efeitos	σ^*	t* (3)	p*
MÉDIA	99,40 $\pm$ 0,12	0,04	2685,55	0,00
EFEITOS PRINCIPAIS				
1: Temperatura(L)	0,17 $\pm$ 0,10	0,03	5,65	0,01
1: Temperatura (Q)	-0,09 $\pm$ 0,10	0,03	-2,98	0,06
2: Tempo (L)	0,45 $\pm$ 0,10	0,03	14,84	0,00
2: Tempo (Q)	0,02 $\pm$ 0,10	0,03	0,79	0,49
3: KOH (L)	0,67 $\pm$ 0,10	0,03	22,22	0,00
3: KOH (Q)	-0,36 $\pm$ 0,10	0,03	-11,75	0,00
4: Gordura:MeOH (L)	0,11 $\pm$ 0,10	0,03	3,72	0,03
4: Gordura:MeOH (Q)	-0,25 $\pm$ 0,10	0,03	-8,43	0,00
INTERAÇÕES				
1/2	-0,03 $\pm$ 0,12	0,04	-0,90	0,43
1/3	0,08 $\pm$ 0,12	0,04	2,03	0,14
1/4	-0,01 $\pm$ 0,12	0,04	-0,40	0,72
2/3	-0,18 $\pm$ 0,12	0,04	-4,87	0,02
2/4	-0,13 $\pm$ 0,12	0,04	-3,44	0,04
3/4	-0,01 $\pm$ 0,12	0,04	-0,21	0,85

(*) σ = Desvio Padrão t = graus de liberdade

p = estatisticamente significativa em nível de 5% de probabilidade

A estimativa dos parâmetros: Temperatura (L), Tempo (L), KOH (L e Q), razão gordura:metanol e as interações Tempo/KOH e Tempo/Gordura:metanol influenciam significamente, a um limite de confiança de 95%, visto que o valor de p foi menor que 0,05. Com maior ênfase aos efeitos KOH e Tempo, ambos do modelo linear, com uma

influência positiva na resposta. A influência dessas variáveis também pode ser determinada por meio do Diagrama de Pareto, conforme a Figura 15.

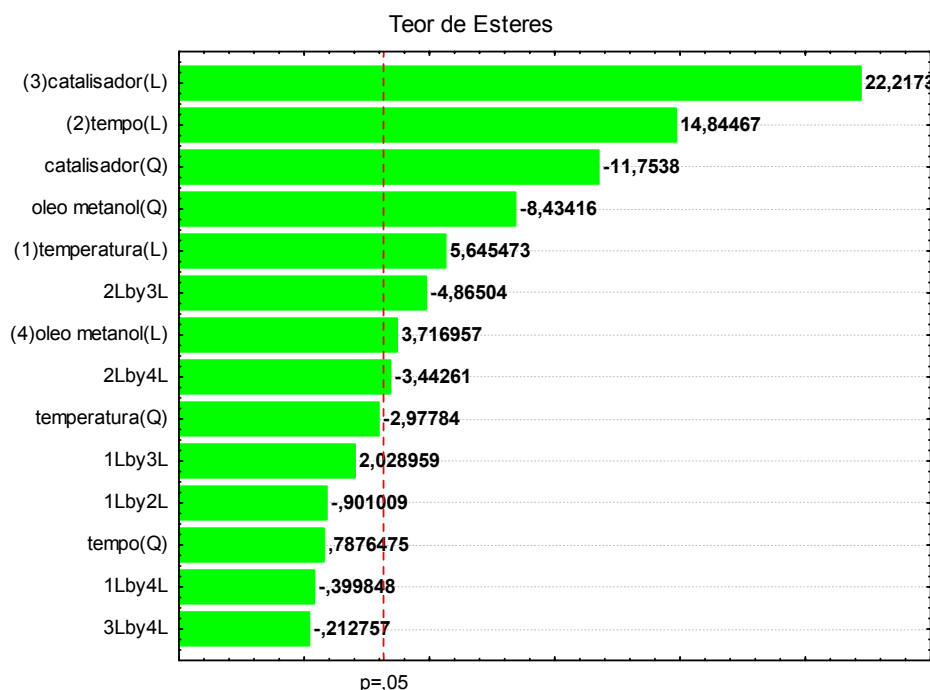


Figura 15 - Gráfico de Pareto para o teor de ésteres do biodiesel metílico de sebo bovino.

O efeito e as interações das variáveis são tão significativas no teor de ésteres quanto mais à direita da linha vermelha ele estiver. Portanto, confirma-se que as variáveis Temperatura (L), Tempo (L), KOH (L e Q), razão gordura:metanol e as interações Tempo/KOH e Tempo/Gordura:Metanol influenciam de forma significativa no teor de ésteres.

Os coeficientes de regressão dos fatores e suas interações foram obtidos pelo programa computacional e estão apresentados na Tabela 15.

Tabela 15 - Coeficientes de Regressão para o teor de ésteres de biodiesel metílico de sebo bovino.

	Coeficientes de Regressão	σ^*	t* (3)	p*
MÉDIA	78,83 $\pm$ 7,41	2,33	33,87	0,00
EFEITOS PRINCIPAIS				
1: Temperatura(L)	0,07 $\pm$ 0,09	0,03	2,58	0,08
1: Temperatura (Q)	-0,00 $\pm$ 0,00	0,00	-2,98	0,06
2: Tempo (L)	0,04 $\pm$ 0,03	0,01	4,36	0,02
2: Tempo (Q)	0,00 $\pm$ 0,00	0,00	0,79	0,49
3: KOH (L)	3,07 $\pm$ 1,53	0,48	6,35	0,01
3: KOH (Q)	-0,71 $\pm$ 0,19	0,06	-11,75	0,00
4: Gordura:MeOH (L)	2,67 $\pm$ 1,00	0,32	8,46	0,00
4: Gordura:MeOH (Q)	-0,13 $\pm$ 0,05	0,02	-8,43	0,00
INTERAÇÕES				
1/2	-0,00 $\pm$ 0,00	0,00	-0,90	0,43
1/3	0,01 $\pm$ 0,01	0,00	2,03	0,14
1/4	-0,00 $\pm$ 0,01	0,00	-0,40	0,72
2/3	-0,01 $\pm$ 0,00	0,00	-4,87	0,02
2/4	-0,00 $\pm$ 0,00	0,00	-3,44	0,04
3/4	-0,01 $\pm$ 0,12	0,04	-0,21	0,85

(*) σ = Desvio Padrão t = graus de liberdade

p = estatisticamente significativa em nível de 5% de probabilidade

A análise de variância (ANOVA) para o modelo foi realizada com um nível de confiança de 95% para $p < 0,05$. A avaliação da qualidade estatística do modelo foi determinada pelo teste de Fisher, assim como a análise de regressão, e estão ilustrados na Tabela 16.

Observou-se ainda que no modelo empírico, estabelecido o coeficiente de determinação de 0,820, foi satisfatório, apesar do F_{cal}

(19,66) para a falta de ajuste não ter sido inferior ao valor F_{tab} (8,79) para a resposta em teor de ésteres, demonstrando que o modelo precisa de ajuste. Podemos desconsiderar esse resultado, visto que, em todos os ensaios realizados com base na matriz de planejamento a resposta em teor de ester não foi inferior a 98%.

Tabela 16 - Análise de Variância do modelo teor de ésteres de biodiesel metílico de sebo bovino.

EFEITOS	SOMA QUADRÁTICA	GRAU DE LIBERDADE	MÉDIA QUADRÁTICA	VALOR F		P*
				Calc.	Tab.	
1: Temperatura(L)	0,17	1	0,17	31,87		0,01
1: Temperatura (Q)	0,05	1	0,05	8,87		0,06
2: Tempo (L)	1,21	1	1,21	220,36		0,00
2: Tempo (Q)	0,00	1	0,00	0,62		0,49
3: KOH (L)	2,71	1	2,71	493,61		0,00
3: KOH (Q)	0,76	1	0,76	138,15		0,00
4: Gordura:MeOH (L)	0,08	1	0,08	13,82		0,03
4: Gordura:MeOH (Q)	0,39	1	0,39	71,13		0,00
Regressão (R)	7,86	14	0,561	6,097	2,53	
Resíduos (r)	1,20	13	0,092	-	-	
Falta de ajuste (FA)	1,18	10	0,118	19,66	8,79	
Erro puro (EP)	0,02	3	0,005	-	-	
Total	6,66	27	-	-	-	
R ²	0,820					

(*) estatisticamente significativa em nível de 5% de probabilidade

A modelagem mostrou-se adequada com o valor de R^2 de 0,820, pois a porcentagem de variação explicada pelo modelo está próxima de 95%. Logo, podemos dizer que a regressão foi significativa, visto que os pontos verdes na Figura 16 estão próximos da linha vermelha e distribuídos uniformemente.

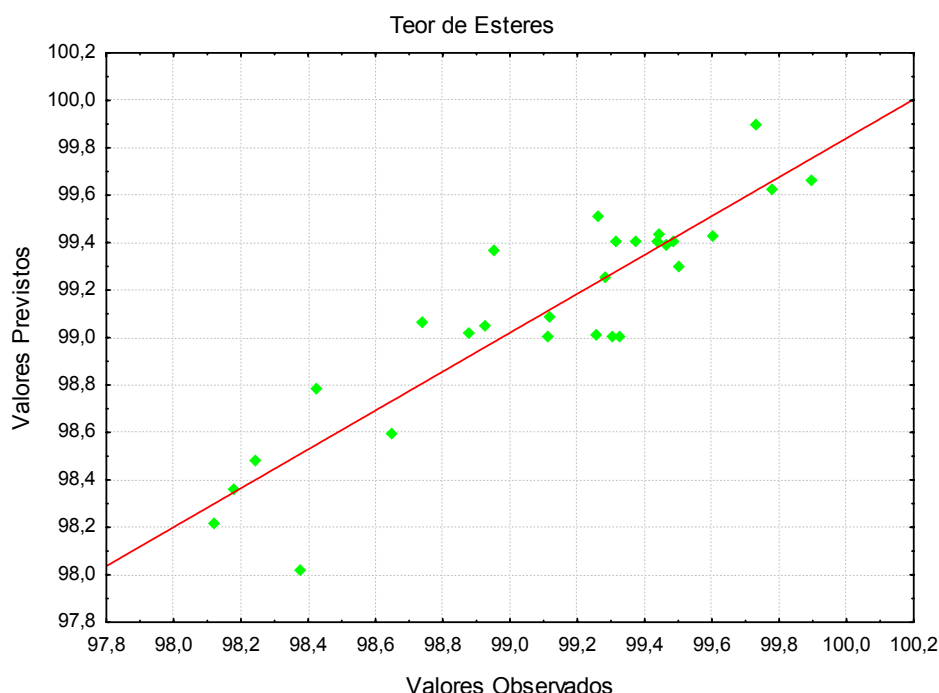


Figura 16 - Valores previstos pelo modelo e valores observados no experimento para o teor de ésteres do biodiesel metílico de sebo bovino.

O modelo estatístico pode ser construído por analogia. A equação γ , que é obtida a partir dos coeficientes de regressão ilustra que as variáveis estudadas influenciam estatisticamente na resposta, teor de ésteres.

KOH x Gordura:Metanol

$$\gamma = 78,83 + 3,1y - 0,7y^2 + 2,67x - 0,13x^2 + 0,5y - 0,05x - 0,72y - 0,24x - 0,01yx + 7,03$$

Tempo x Gordura:Metanol

$$\gamma = 78,83 + 0,04y + 0y^2 + 2,67x - 0,13x^2 - 0,004y - 0,05x - 0,01y - 0,002yx - 0,01x + 6,7$$

Tempo x KOH

$$\gamma = 78,83 + 0,04y + 0y^2 + 3,1x - 0,7x^2 - 0,004y + 0,5x - 0,01yx - 0,02y - 0,07x + 16,2$$

KOH x Temperatura

$$\gamma = 78,83 + 0,07x - 0x^2 + 3,1y - 0,7y^2 - 0,007x + 0,01xy - 0,007x - 0,7y - 0,07y + 15,9$$

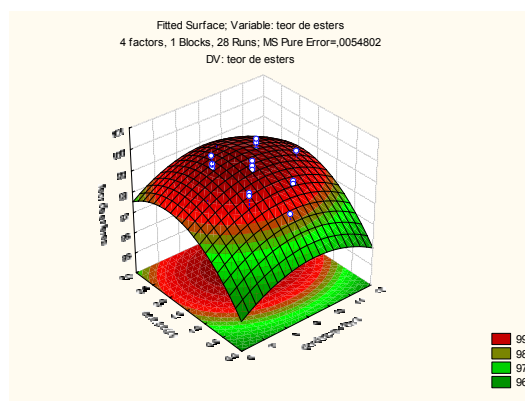
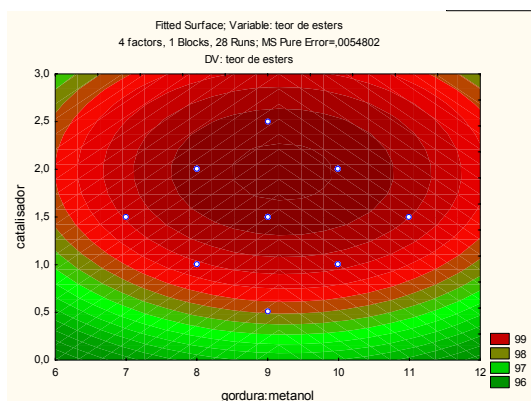
Tempo x Temperatura

$$\gamma = 78,83 + 0,07y - 0y^2 + 0,04x + 0x^2 - 0yx + 0,01y - 0,01y - 0,009x - 0,02x + 16,6$$

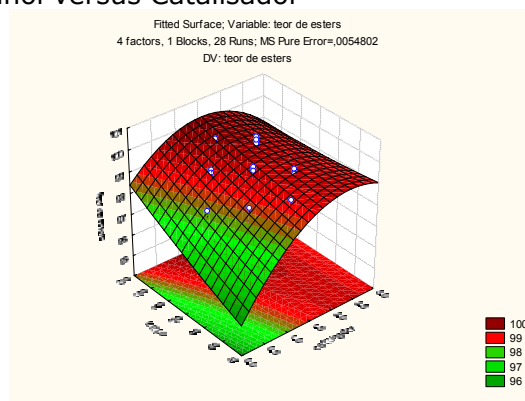
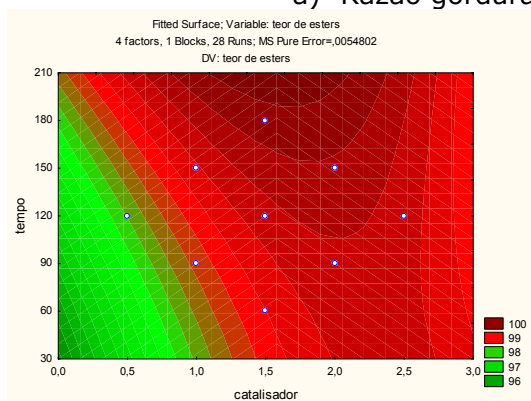
Temperatura x Gordura:Metanol

$$\gamma = 78,83 + 0,07x - 0x^2 + 2,7y - 0,1y^2 - 0,01x + 0,01x - 0xy - 0,2y - 0,01y + 6,5$$

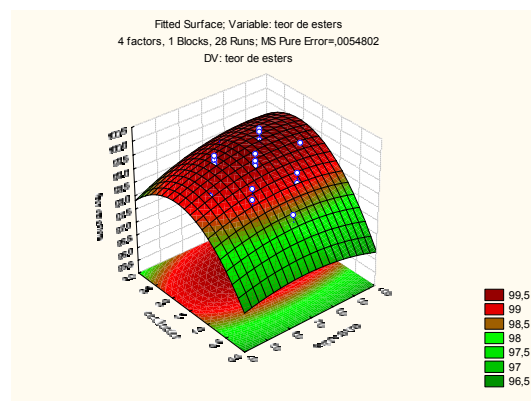
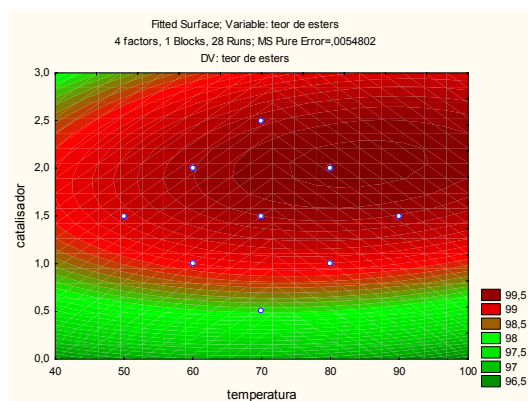
Como a superfície de resposta permite a definição das condições mais adequadas que maximizam o rendimento, plotou-se as superfícies de resposta assim como as curvas de contorno para a resposta teor de ésteres (Figura 17). Os maiores valores de teor de ésteres no biodiesel metílico de sebo bovino são obtidos nas condições de processamento para os níveis centrais das variáveis razão gordura:metanol e teor de KOH, os maiores níveis do tempo de reação e menores níveis de temperatura.



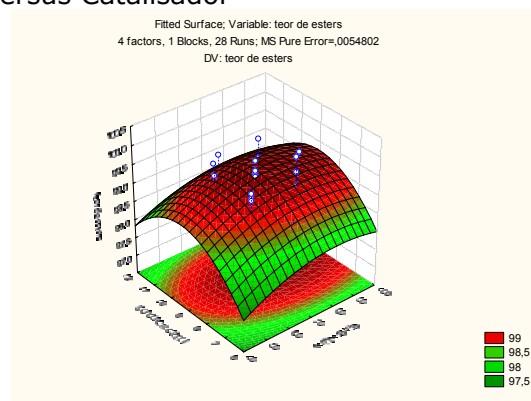
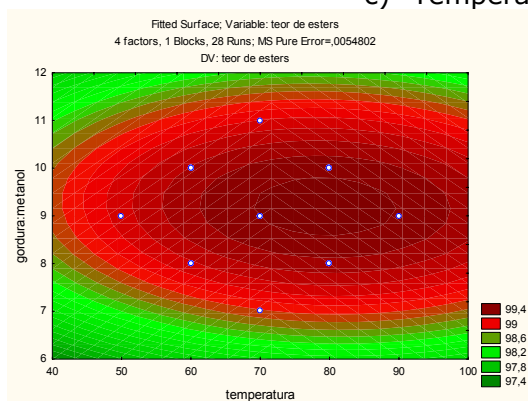
a) Razão gordura:metanol versus Catalisador



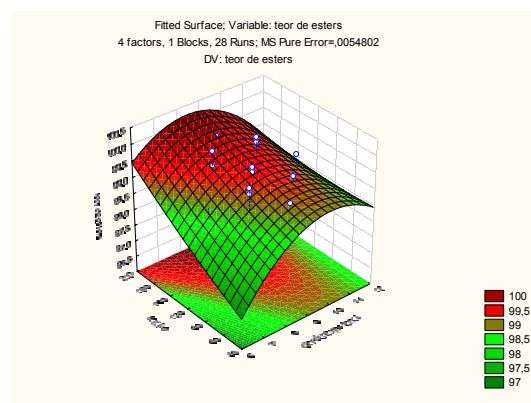
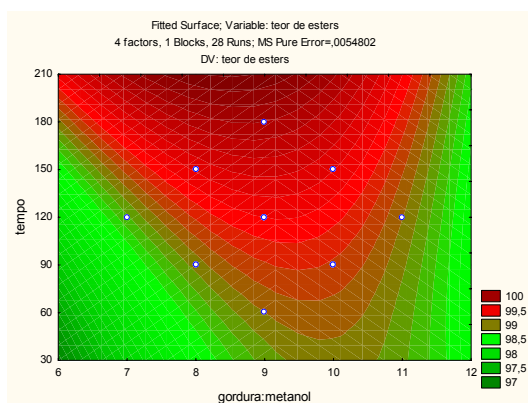
b) Catalisador versus Tempo



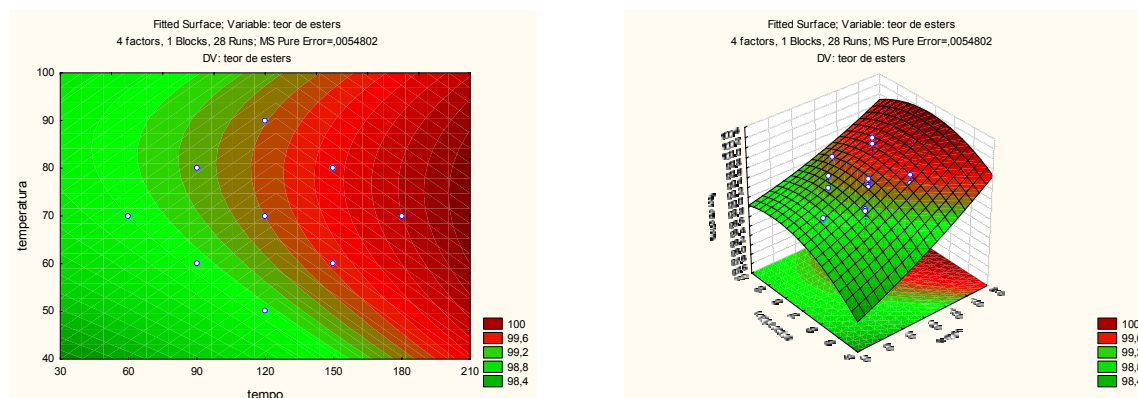
c) Temperatura versus Catalisador



d) Temperatura versus Razão gordura:metanol



e) Razão gordura:metanol versus Tempo



f) Temperatura versus Tempo

Figura 17 - Curva de Contorno e Superfícies de Respostas em função do teor de ésteres, para Razão gordura:metanol versus KOH (a); KOH versus Tempo (b); Temperatura versus KOH (c); temperatura versus razão gordura:metanol (d); razão gordura:metanol versus tempo (e).

A Figura 17 ilustra as curvas de contorno e as superfícies de resposta do teor de ésteres em função de duas variáveis. Observa-se nitidamente nas curvas de contorno, sete pontos que formam o planejamento estrela. Os menores valores na escala correspondem aos menores níveis da variável, enquanto que os valores representam os níveis mais elevados da mesma. A inclinação da curva permite a avaliação do efeito da variável sobre o teor de ésteres.

De acordo com os resultados da figura 17, percebe-se que os valores de teor de ésteres são maiores quando se usou as seguintes faixas condicionais: a razão molar gordura:metanol de 1:9, concentração de KOH acima de 2,0%, tempo de reação acima de 150 min e temperatura de 60 a 80 °C.

5.5 Caracterizações físico-químicas do biodiesel metílico de sebo bovino

Para a aceitação dos ésteres metílicos como combustível alternativo ao diesel é imprescindível que esse produto esteja dentro das especificações internacionais, de forma a assegurar a sua qualidade e eventual inclusão no mercado.

No Brasil, estes parâmetros de qualidade foram inicialmente pré-fixado pela Resolução da ANP nº 42, de 24/11/2004 - Retificada em DOU 10/04/2005 (Anexo I), cuja proposta foi baseada em normas já existentes na Alemanha (DIN) e nos Estados Unidos (ASTM). No entanto, alguns destes parâmetros estão em constante estudo pela comunidade científica brasileira, a fim de que os limites de aceitação de cada parâmetro físico-químico estejam adequados para as condições brasileiras. As análises físico-químicas do biodiesel metílico derivado do sebo bovino neste trabalho foram comparadas com a resolução da ANP nº 42.

Após a realização de todos os ensaios previstos na matriz de planejamento para a produção do biodiesel metílico de sebo bovino, o de nº 17 foi o que apresentou maior rendimento percentual em massa de biodiesel metílico de 89,44% e a pureza dada em ésteres metílicos de ácidos graxos de 98,92%, sendo então submetido a algumas análises físico-químicas para a determinação de suas respectivas especificações técnicas.

Observa-se na Tabela 17 que todos os valores estão de acordo com os limites permitidos pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), satisfazendo as exigências dessa resolução.

Tabela 17 - Análises físico-químicas do biodiesel de sebo bovino.

ENSAIOS	BIODIESEL METÍLICO DE SEBO	LIMITES (B100)
Massa específica a 25°C (Kg/m ³)	860,0	anotar
Viscosidade Cinemática a 40 °C (mm ² /s)	5,622	anotar
Ponto de fulgor (°C)	157	100 min.
Metanol (%)	0,35	0,50 máx
Glicerina livre (%)	0,018	0,02 máx
Teor de Ésteres (%)	98,80	96,5 mín

Na análise de glicerina livre, foi possível comprovar a eficiência quanto à purificação do biodiesel, visto que o resultado obtido atende à legislação que estabelece uma tolerância de, no máximo, 0,02% de glicerina livre no biodiesel.

O ponto de fulgor refere-se à temperatura mínima na qual o combustível entra em combustão, sob presença de chama. Na Tabela 17 o ponto de fulgor do biodiesel metílico de sebo bovino foi de 157 °C estando acima do valor mínimo permitido, significando uma maior segurança de manuseio, armazenagem e utilização do que o diesel convencional.

Quanto ao teor de ésteres o biodiesel metílico esta acima do exigido pela norma europeia “Projeto Norma Europeia” (prEN) 1403 para o B100.

5.6 Estudo cromatográfico do biodiesel metílico de sebo bovino

Todas as amostras de ésteres metílicos de sebo bovino produzidos no planejamento foram submetidas à análise por CG-FID para determinação dos seus respectivos teores em ésteres. Os resultados da quantificação por normalização demonstraram que todas as amostras analisadas apresentaram perfis de eluição cromatográfica muito semelhantes.

O biodiesel metílico de sebo bovino otimizado pelo planejamento fatorial, foi analisado por Cromatografia GC-MS, conforme Figura 18, assim como o sebo bovino (Figura 19). O percentual dos ésteres do biodiesel metílico e do sebo bovino, respectivamente, encontram-se na Tabela 18.

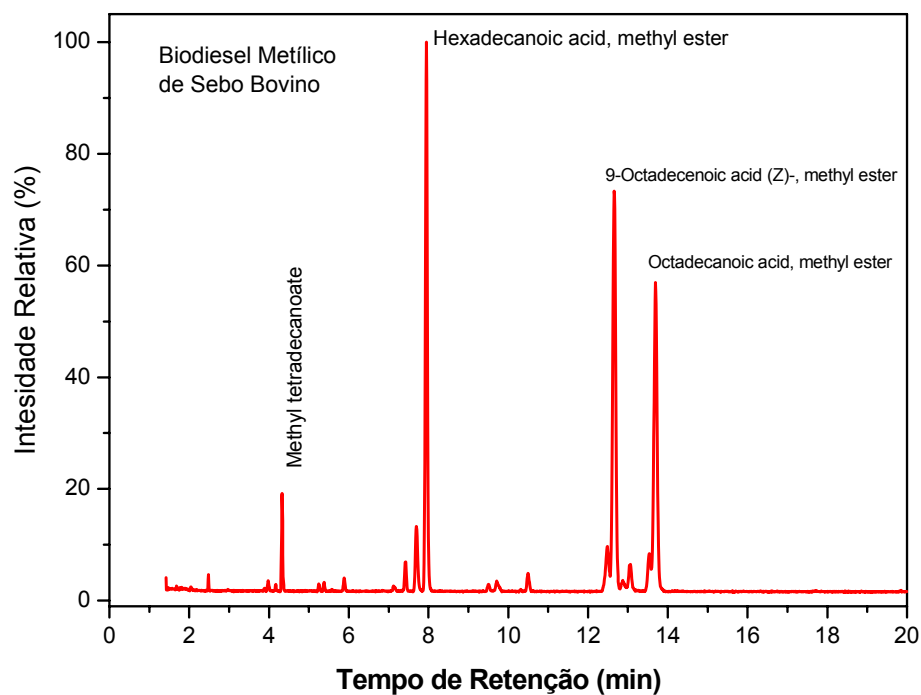


Figura 18 - Cromatograma do biodiesel metílico de Sebo bovino.

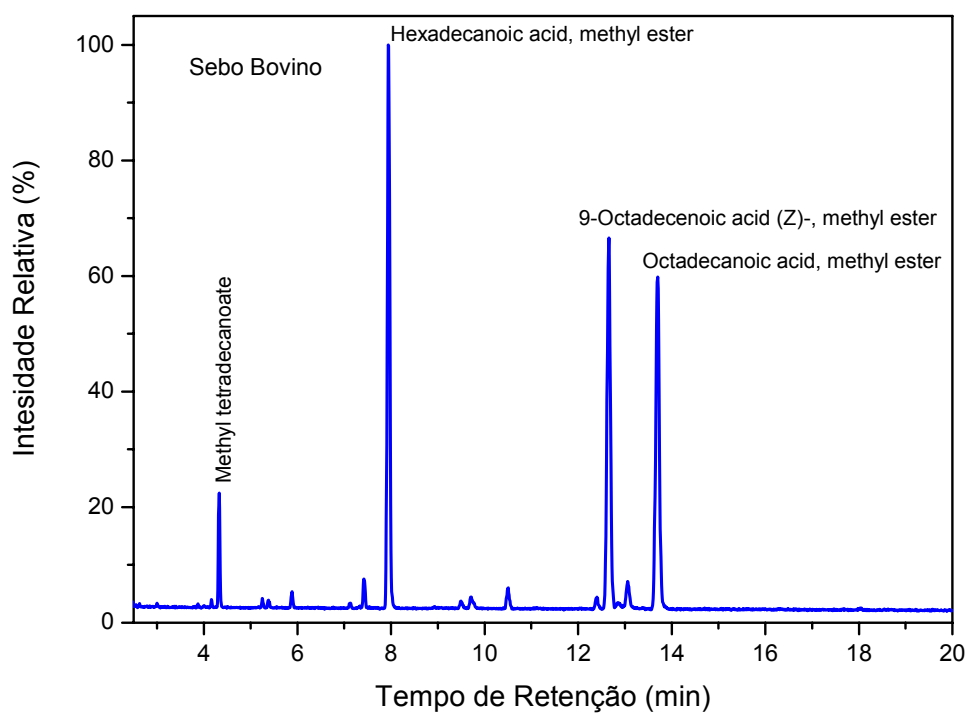


Figura 19 - Cromatograma do Sebo bovino.

Tabela 18 - Composição dos ésteres de ácidos graxos referente ao Biodiesel metílico de sebo bovino

ÁCIDOS GRAXOS		BIODIESEL METÍLICO	SEBO BOVINO
ESTRUTURA		(%)	(%)
Ácido Mirístico	C14:0	2,991953	3,751746
Ácido Palmítico	C16:0	31,59889	31,3578
Ácido Esteárico	C18:0	28,11188	27,3777
Ácido Oléico (Ômega 9)	C18:1	34,64383	30,79195
Outros		2,653453	6,720805
TOTAL		100	100

Na Tabela 18, estão descritos os resultados em percentual, da composição dos ácidos graxos presentes no sebo bovino e biodiesel metílico. O sebo bovino apresentou 62,48% de ácidos graxos saturados, 30,79% de ácidos graxos insaturados, enquanto que no biodiesel metílico de sebo bovino 62,79% refere-se a ácidos graxos saturados, e 34,64% de ácidos graxos insaturados. Há uma maior predominância para o ácido graxo oléico, seguido do palmítico e do esteárico e 6,72% de alguns traços de ácidos graxos saturados e insaturados, não identificados no sebo bovino e 2,65% no biodiesel metílico perfazendo um total de 100% de ácidos graxos na sua composição. O percentual de pureza associada aos triglicerídeos é de 93,27% no sebo bovino e de 97,34% de ésteres metílicos no biodiesel.

5.7 Espectroscopia na região do infravermelho do sebo e do biodiesel metílico de sebo bovino.

As Figuras 20 e 21 apresentam as bandas de absorção obtidas dos espectros de infravermelho das amostras de sebo bovino e do biodiesel

metílico, respectivamente.

O espectro de infravermelho do sebo bovino apresenta concordância de bandas características aos grupos funcionais presentes na gordura (SILVERSTAIN et al, 2007). Para efeito de identificação, a Tabela 19 apresenta os valores das bandas de absorção obtidas a partir do espectro mostrado na Figura 20, relacionados aos respectivos grupos funcionais característicos dessa gordura.

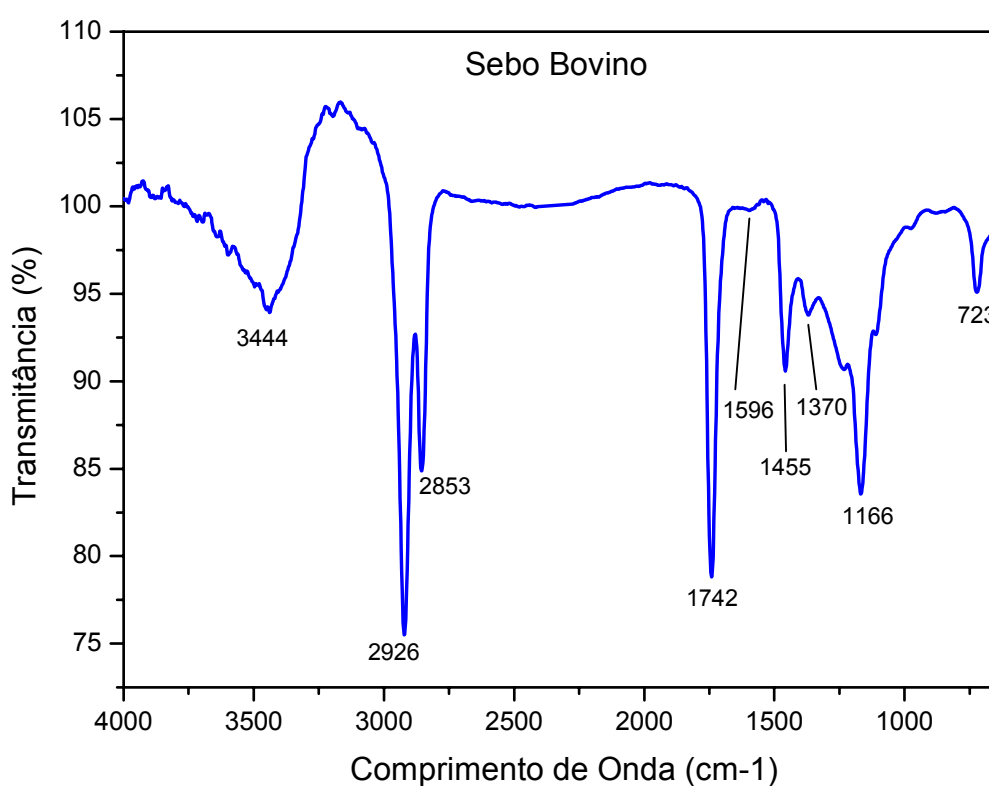


Figura 20 - Espectro na região do infravermelho do sebo bovino.

Tabela 19 - Valores de absorção no infravermelho do sebo bovino.

Banda (cm ⁻¹)	Intensidade	Atribuição
2926	Muito forte	ν_{as} CH ₂
2853	Muito forte	ν_s CH ₂
1742	Forte	ν_{as} C=O
1455	Média	δ_s CH ₂
1370	Média	δ_s CH ₃
1166	Fraca	ν_{as} C-O
723	Média	ρ CH ₂

As bandas que aparecem em 2926 e 2853 cm⁻¹ referem-se, respectivamente, às vibrações de estiramentos assimétrico e simétrico de CH alifático. Em 1742 cm⁻¹, apareceu uma banda com forte intensidade atribuída ao estiramento da C=O do éster. Já em 1596 cm⁻¹ refere-se a estiramento C=C e pode ser atribuída ao ácido oléico, a banda em 1455 cm⁻¹, foi atribuída à deformação angular simétrica no plano metileno (δ_s CH₂). Em 1370 cm⁻¹ a banda com intensidade média é referente à deformação angular simétrica C-H do grupo metila (CH₃). Em 1166 cm⁻¹ apareceu à banda C-O referente à deformação axial do grupo funcional dos ésteres, e em 723 cm⁻¹ tem a banda referente às deformações fora do plano do CH₂.

O biodiesel metílico de sebo bovino também foi analisado pela espectroscopia na região do infravermelho, para avaliar as suas bandas características conforme Figura 21.

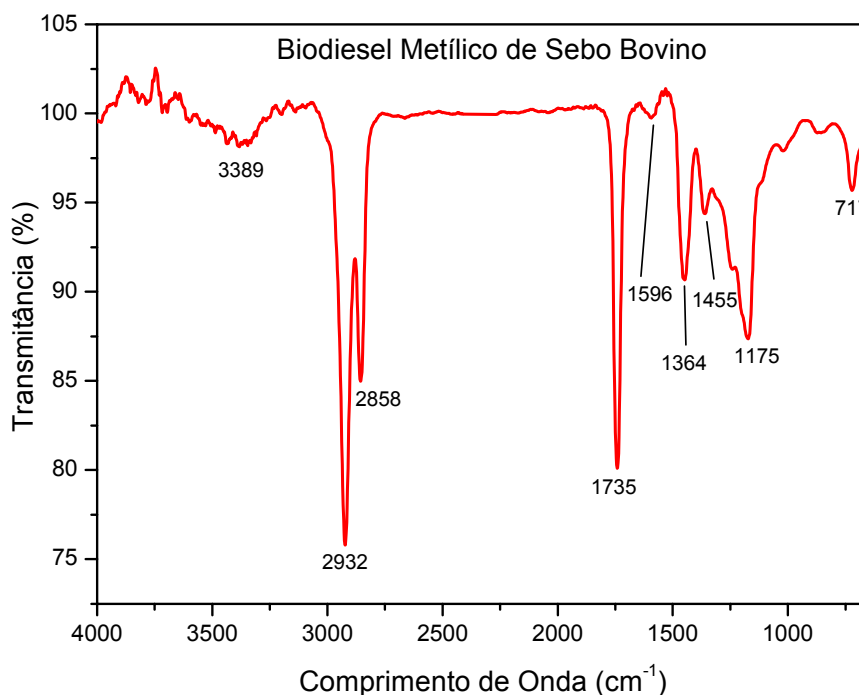


Figura 21 - Espectro na região do infravermelho do biodiesel metílico de sebo bovino.

Pode-se observar no espectro do biodiesel metílico de sebo bovino pequenos deslocamentos das bandas de absorção, quando comparado aos do sebo bovino. O espectro apresenta uma banda com intensidade forte em torno de 1735 cm^{-1} , atribuída à deformação axial C=O do éster, e também em 1175 cm^{-1} uma banda média relacionada à deformação axial C-O do éster.

Já em 1455 cm^{-1} , a banda foi atribuída à deformação angular simétrica no plano metileno ($\delta_s\text{ CH}_2$). Em 1364 cm^{-1} a banda com intensidade média é referente à deformação angular simétrica C-H do grupo metila (CH_3). A banda em 1596 cm^{-1} refere-se ao estiramento C=C e pode ser atribuída ao ácido oléico presente na amostra.

A ausência de banda próximo a 1700 cm^{-1} característica de C=O de ácido carboxílico é atribuída à eficiência da transesterificação, evidenciando que a mesma não sofreu hidrólise.

A intensidade das bandas características do biodiesel metílico e do sebo bovino são muito semelhantes.

5.8 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear Protônica (RMN ^1H) do sebo e do biodiesel metílico de sebo bovino.

Nos espectros de Ressonância Magnética Nuclear Protônica do sebo bovino pode-se observar os prótons olefínicos em 5,24 a 5,34 ppm; os prótons metilênicos do glicerol (triglicerídeos) aparecem na faixa de 4,07 a 4,31 ppm representados por dublo-dubletes; os prótons metílicos são observados como tripleto em 0,85 ppm; os prótons alfa-carbonílicos são observados como tripleto em 2,28 ppm (Figura 22).

Nos espectros de RMN ^1H do biodiesel metílico de sebo bovino, pode-se observar a ausência de deslocamento referente aos triglicerídeos, observa-se o singlete referente aos prótons metílicos do éster em 3,63 ppm, o deslocamento em 2,27 ppm como tripleto é atribuído ao prótons metilênicos α -carbonila, presente em todos os ésteres derivados de ácidos graxos. (Figura 23).

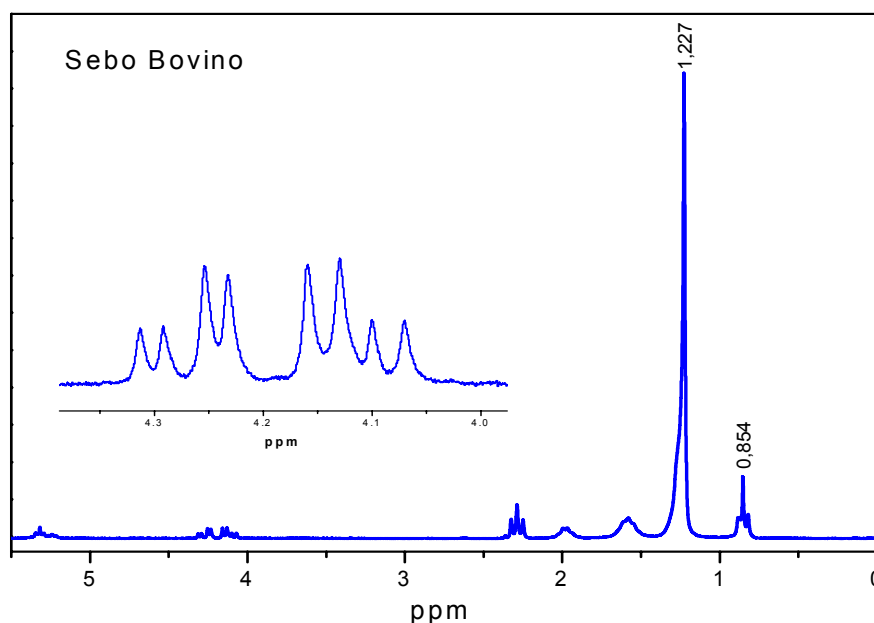


Figura 22 - Espectro de RMN ^1H do sebo bovino.

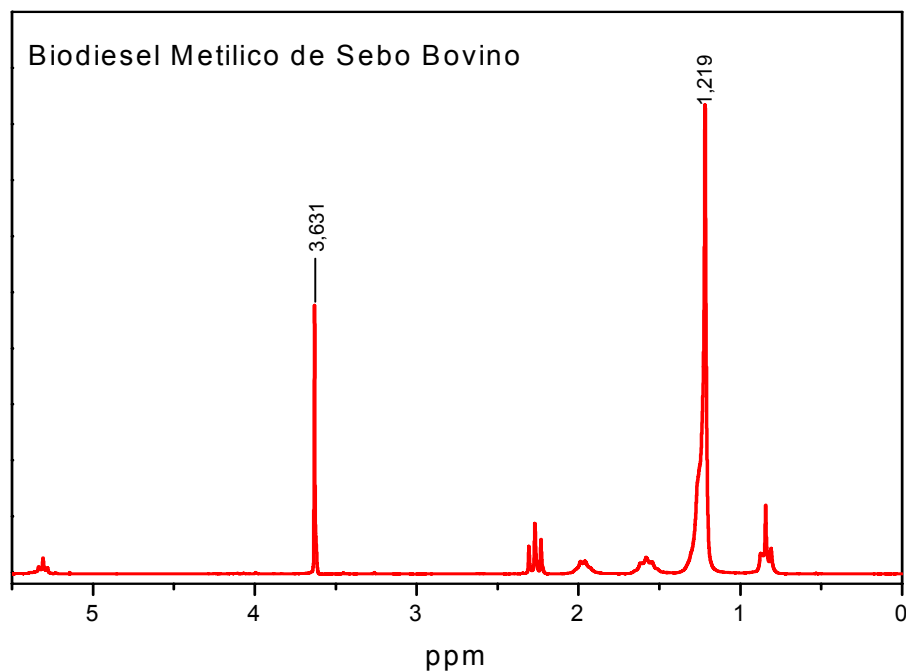


Figura 23 - Espectro de RMN ^1H do biodiesel metílico de sebo bovino.

5.9 Estudo térmico do sebo e do biodiesel metílico de sebo bovino

5.9.1 Influência da razão de aquecimento

O perfil da curva TG do biodiesel metílico de sebo foi analisado em varias razões de aquecimento 10, 15 e 20 Cmin^{-1} conforme Figura 24.

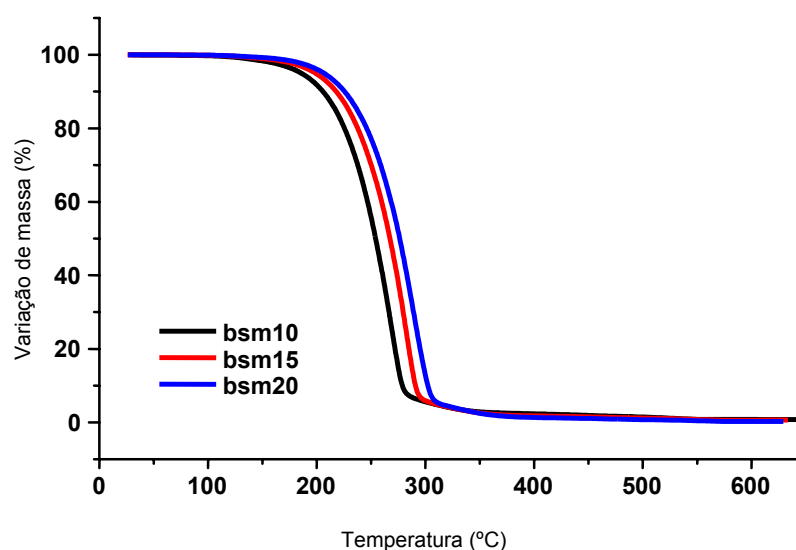


Figura 24 - Curvas TG do biodiesel metílico de sebo bovino em diferentes razões de aquecimento.

Na Figura 24 as curvas de TG mostram um comportamento análogo em todas as razões de aquecimento e constata-se que o biodiesel metílico de sebo bovino sofre uma degradação completa em aproximadamente 300 °C, portanto não há resíduo no final do ensaio.

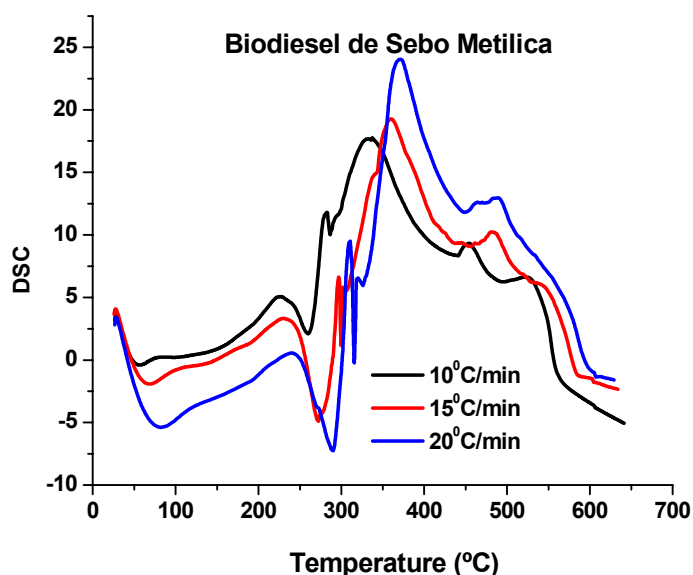


Figura 25 - Curvas DSC do biodiesel metílico de sebo bovino em diferentes razões de aquecimento.

Nas Figuras 24 e 25, observa-se que o aumento da razão de aquecimento acarreta numa distribuição de calor menos uniforme, fazendo com que o gradiente de temperatura aumente deslocando o perfil das curvas TG e as temperaturas de pico das curvas DSC para maiores temperaturas.

5.9.2 Termogravimetria

Nas curvas TG/DTG do sebo bovino (Figura 26), observa-se três etapas de perda de massa, uma em 199,46 °C com uma perda de massa de 54,63% referente aos ácidos graxos insaturados, a segunda com T_{inicial} 367,22 °C apresenta uma perda de massa 34,19% atribuída aos ácidos graxos saturados e a última temperatura de decomposição em 469,64 °C refere-se a uma perda de massa 10,02%, correspondente à combustão da goma.

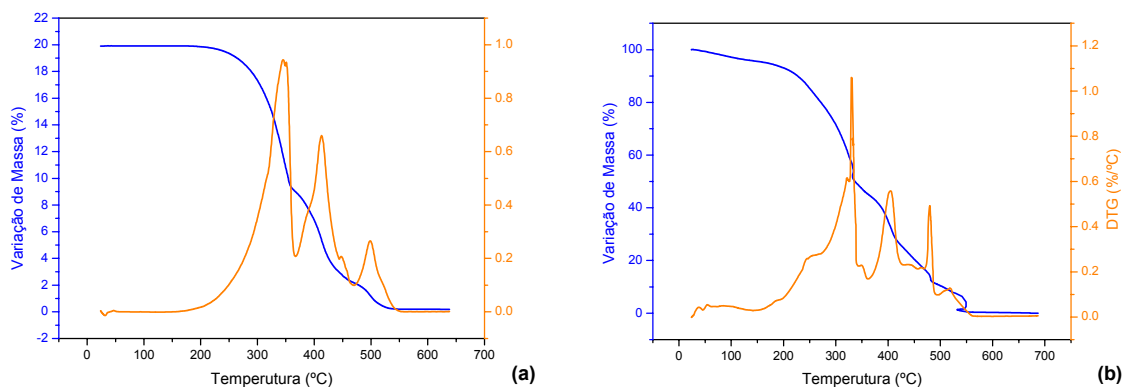


Figura 26 - Curvas TG/DTG, atmosfera de (a) ar sintético e (b) oxigênio, para o sebo bovino.

Quanto ao biodiesel metílico de sebo bovino as curvas em atmosfera de ar, apresenta duas etapas de perda de massa, nas temperaturas 119,12 e 283,34 °C e perdas de massa referente aos ésteres metílico e mono, di e triglicerídeos, respectivamente, conforme Figura 27.

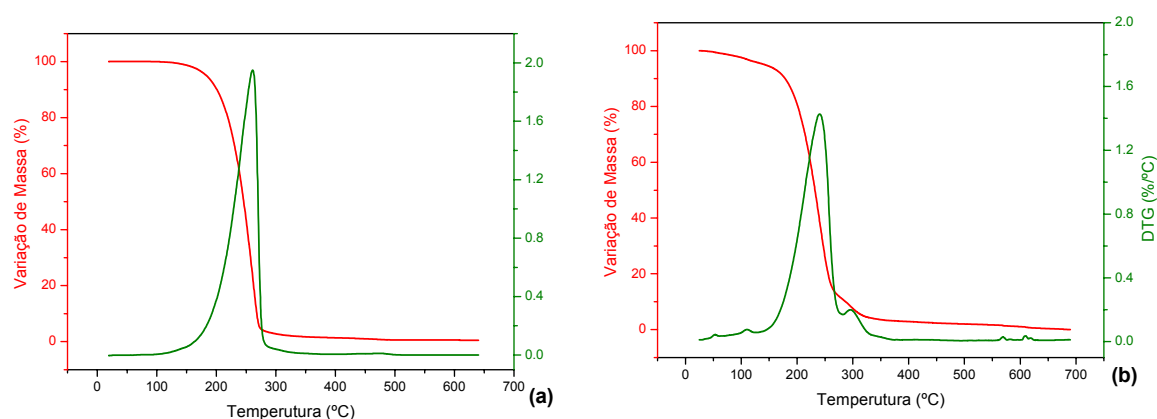


Figura 27 - Curvas TG/DTG, em atmosfera de (a) ar sintético e (b) oxigênio do Biodiesel de Sebo bovino.

De acordo com a Tabela 20, observa-se que o biodiesel metílico apresenta temperatura inicial de decomposição menor que o sebo bovino, demonstrando ser mais volátil, aproximando-se do diesel e se caracterizando como combustível.

Tabela 20 - Dados termogravimétricos das amostras em diferentes atmosferas.

Amostra	etapa	T inicial (°C)	T final (°)	Δ massa (%)
Sebo bovino(ar)	1	199,46	367,22	54,63
	2	367,22	469,64	34,19
	3	469,64	551,75	10,02
Sebo bovino (O ₂)	1	24,09	126,49	4,219
	2	126,49	360,95	329,59
	3	360,95	456,99	28,90
	4	456,99	492,30	8,830
	5	492,30	529,02	3,866
	6	529,02	541,73	8,010
Biodiesel metilico (ar)	1	119,12	283,34	96,08
	2	283,34	492,59	3,078
Biodiesel metilico (O ₂)	1	39,63	127,19	4,103
	2	127,19	282,56	88,80
	3	282,56	370,83	7,875

5.9.3 Calorimetria Exploratória Diferencial.

A calorimetria exploratória diferencial (DSC) foi usada para verificar as transições físicas e/ou químicas ocorridas no processo de decomposição térmica do sebo bovino e do biodiesel metílico.

Para a obtenção das curvas DSC para o sebo bovino, usou-se a razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ em atmosfera de ar sintético.

A Figura 28 mostra a curva DSC do sebo bovino com três transições entálpicas exotérmicas: a primeira com temperatura de pico de $345,35\text{ }^{\circ}\text{C}$ com 2366 J/g , a segunda em $415,90\text{ }^{\circ}\text{C}$ com um pequeno valor de entalpia $79,16\text{ J/g}$ e a ultima em $497,09\text{ }^{\circ}\text{C}$ com 1410 J/g , todas referentes à combustão dos ácidos graxos.

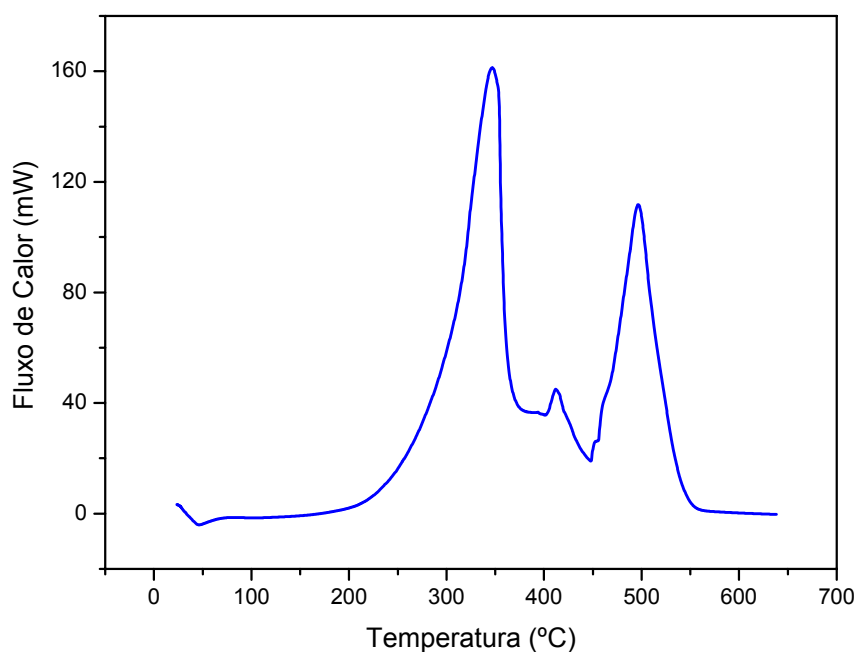


Figura 28 - Curva DSC em atmosfera de ar sintético na razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ e 20 mg do Sebo bovino.

Para o biodiesel metílico de sebo bovino o perfil calorimétrico em atmosfera de ar sintético (Figura 29), demonstrou duas transições exotérmicas: uma com temperatura de pico de $273,20\text{ }^{\circ}\text{C}$ com uma

variação de entalpia de 400,5 J/g e a segunda com temperatura de pico de 487,22 °C com um valor de entalpia 41,36 J/g. Essas transições foram atribuídas ao processo de combustão dos ésteres metílicos que compõem o biodiesel de sebo.

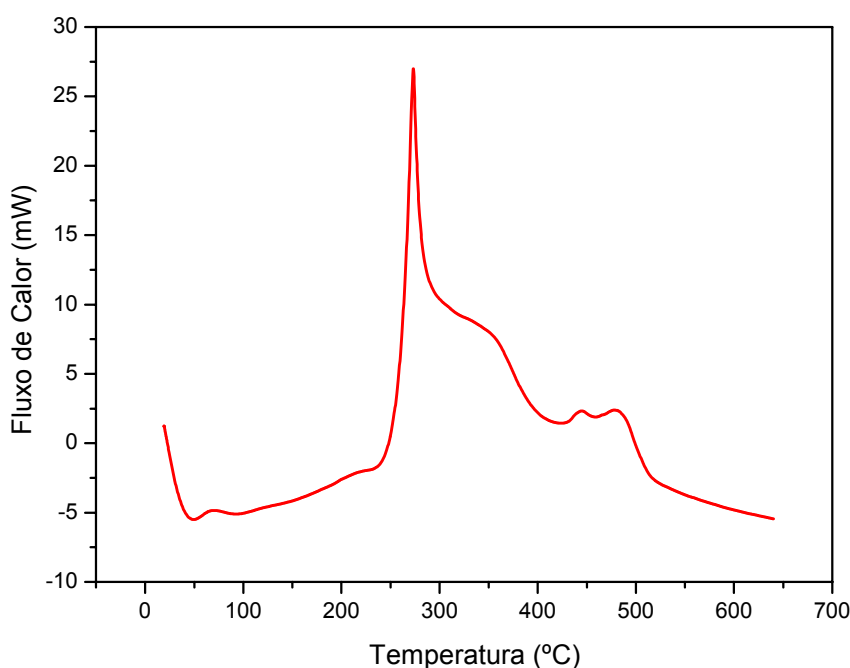


Figura 29 - Curva DSC do biodiesel metílico do sebo bovino em atmosfera de ar sintético na razão de aquecimento de 10 °Cmin⁻¹.

5.9.4 Calorimetria Exploratória Diferencial com Temperatura Modulada.

As transições de fase correspondentes à temperatura de fusão/solidificação, conhecidas na área de combustíveis, como ponto de congelamento para o sebo bovino e o seu respectivo biodiesel são ilustrados nas Figuras 30 e 31.

Para o sebo bovino, a transição endotérmica atribuída ao ponto de fusão dos ácidos graxos saturados (palmítico e esteárico) apresentam

temperatura de pico de aproximadamente 45 °C. A mudança de fase do estado pastoso para o estado sólido e vice-versa, referente ao ácido graxo insaturado (ácido oléico) ocorre a temperatura de pico de 2 °C representando uma transição exotérmica, enquanto que para a fusão do referido ácido oléico observa-se uma temperatura de pico de 4 °C associado a uma transição endotérmica (Figura 30). É importante ressaltar que as temperaturas de fusão para o ácido palmítico, esteárico e oléico encontrados na literatura são 63, 70, 4 °C, respectivamente segundo MORETO e FETT, 1998. Estes dados confirmam a presença dos ácidos graxos presentes no sebo bovino através de suas temperaturas de fusão.

A molécula do triacilglicerol presente no sebo bovino apresenta um maior peso molecular, consequentemente, as forças intermoleculares são mais intensas, conferindo a molécula um maior ponto de congelamento do que os esperados para os seus respectivos esteres.

O perfil das curvas de TMDSC para o biodiesel metílico de sebo bovino apresentam transições que ocorrem em temperaturas de pico de 8 e 13 °C, referentes aos pontos de congelamento e fusão, respectivamente, atribuídas aos ésteres dos referidos ácidos palmítico e esteárico. Observa-se ainda uma transição endotérmica com temperatura de pico de -38 °C, referente ao processo de fusão do ester do referido ácido oléico (Figura 31).

A obtenção do biodiesel a partir do sebo bovino, que possui peso molecular elevado e alta rigidez, através da transesterificação confere ao produto formado um menor peso molecular, uma menor rigidez e isto faz com que observe-se uma temperatura de congelamento e de fusão menor no biodiesel quando comparada a do sebo bovino.

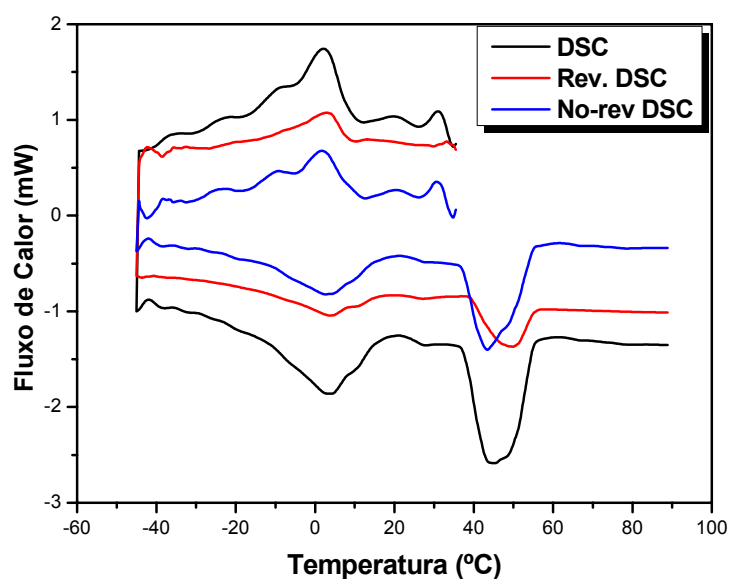


Figura 30 - Curva TMDSC do sebo bovino em atmosfera de nitrogênio na razão de aquecimento de $5\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$.

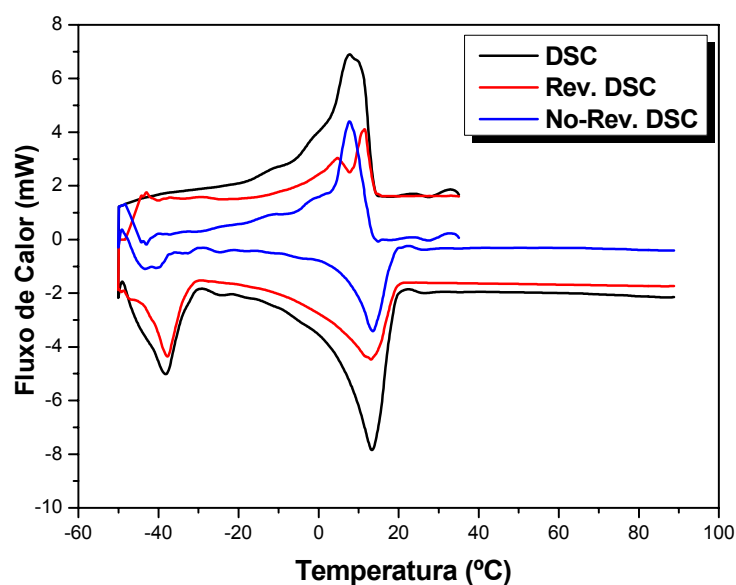


Figura 31 - Curva TMDSC do biodiesel metílico do sebo bovino em atmosfera de nitrogênio na razão de aquecimento de $5\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$.

5.9.5 Calorimetria Exploratória Diferencial Pressurizada.

O comportamento do sebo bovino e do seu respectivo biodiesel metílico, após serem submetidos a elevadas temperaturas, pressão e em atmosfera de oxigênio estão ilustrados na Figura 32. O processo oxidativo do sebo bovino iniciou em uma temperatura de 120 °C, atingindo a temperatura de oxidação (OT) em 156 °C. A partir desta temperatura o processo de polimerização da amostra de sebo bovino ocorre, e o processo de oxidação é observado à temperatura de 183 °C.

Para o biodiesel metílico de sebo bovino, o processo de oxidação iniciou-se a uma temperatura de 126 °C, seguido da propagação a uma temperatura de oxidação 162 °C. Este processo oxidativo finalizou-se na temperatura de 185 °C.

O processo de combustão do polímero formado para o sebo bovino e o biodiesel é de respectivamente, 240 e 200 °C, apresentando um ΔH de polimerização de 8504 J.g⁻¹ para o sebo bovino e de 4218 J.g⁻¹ para o biodiesel. A última transição exotérmica observada tanto para o sebo bovino quanto para o biodiesel foi a uma temperatura de pico em torno de 400 °C e 331 °C, respectivamente, e estão associados ao processo de combustão dos polímeros de alta estabilidade térmica, conhecidos como gomas.

Observa-se ainda que o sebo bovino apresenta um maior valor de ΔH de combustão do polímero (1.479 J.g⁻¹) em relação ao apresentado para o biodiesel (1.023 J.g⁻¹), indicando que o sebo bovino forma uma maior quantidade de polímero termicamente estável do que os observados para o biodiesel, fato este associado a uma maior quantidade de sítios reativos no sebo bovino.

Os resultados reportados acima através da análise das curvas do P-DSC demonstram que a estabilidade oxidativa do biodiesel é maior do que a do sebo bovino.

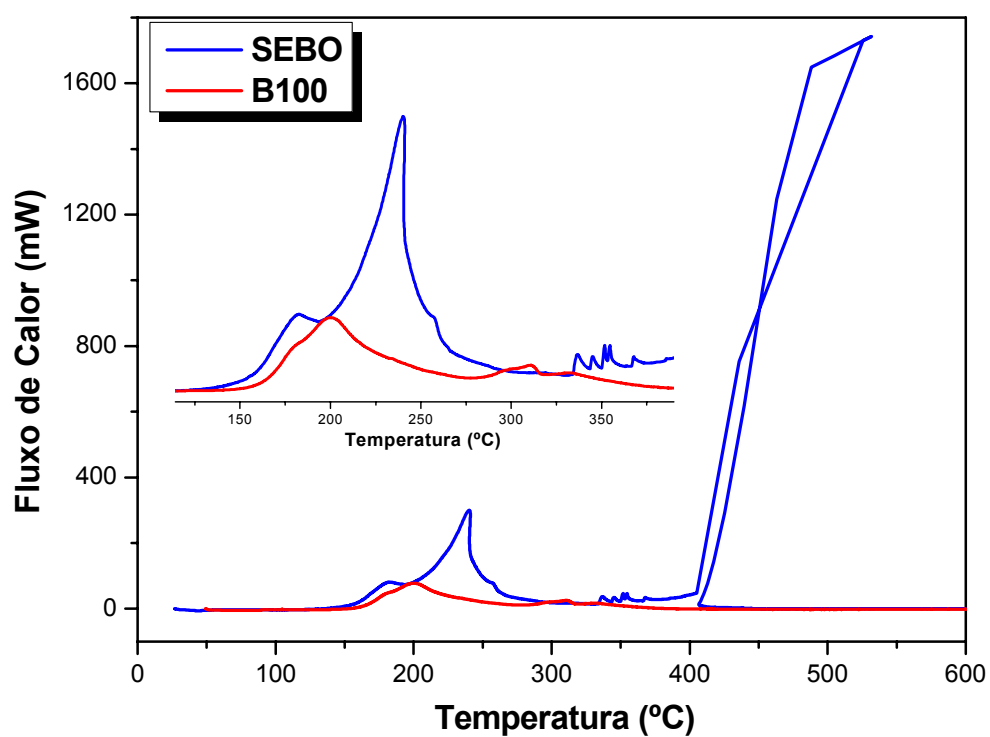


Figura 32 - Curva P-DSC do sebo bovino e do biodiesel metílico do sebo bovino em atmosfera de oxigênio na razão de aquecimento de $5\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$.

Conclusões

6. Conclusões

No presente trabalho verificou-se que a metanólise do sebo bovino apresentou excelente viabilidade técnica e de fácil operação, apesar da acidez elevada da gordura e da necessidade de aquecimento do meio reacional durante o processo;

O estudo estatístico mostrou-se eficaz para avaliação dos parâmetros que exercem maior influência sobre o processo de produção do Biodiesel Metílico de Sebo Bovino;

A condução de planejamentos experimentais, cujas variáveis foram a razão molar gordura:metanol, teor de KOH, tempo de reação e a temperatura, permitiu a determinação do efeito dos principais parâmetros de processo sobre o rendimento em massa e teor de conversão em ésteres da metanólise;

As variações de todas as variáveis apresentaram influência significativa sobre o rendimento em massa do biodiesel. A condição otimizada para a produção do biodiesel metílico de sebo bovino, determinada pelo planejamento fatorial apresentou maior rendimento percentual em massa de 89,44% e pureza dada em ésteres metílicos de ácidos graxos de 98,92% quando se usou a razão gordura:metanol 1:9; 1,5% de KOH; tempo de reação de 120 min e temperatura do sistema reacional menor que 60 °C. A eficiência da otimização do biodiesel também foi confirmada pela espectroscopia.

A Ressonância Magnética Nuclear de Próton confirmou a transesterificação do sebo bovino em biodiesel metílico, uma vez que os hidrogênios metilênicos e metínicos (CH e CH_2 - δ 4,2 ppm) da porção glicérica do sebo absorvem em regiões distintas dos grupamentos metoxila (O-CH_3 - δ 3,6 ppm) presentes no biodiesel.

A cromatografia gasosa indicou a conversão de 99% do sebo em seu respectivo biodiesel metílico. Os ésteres de ácidos graxos majoritários

oléico, palmítico e esteárico do biodiesel metílico otimizado, identificados por CG-MS, estão em concordância com os identificados no sebo bovino. O percentual de pureza associada aos triglicerídeos é de 93,27% no sebo e de 97,34% no biodiesel.

De acordo com os ensaios realizados as propriedades físico-químicas do biodiesel metílico de sebo bovino estão dentro das especificações exigidas pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis.

O ponto de congelamento do biodiesel (7 °C) é menor que o do sebo bovino (29 °C), assim como o ponto de fusão do biodiesel (14 °C) quando comparado ao do sebo bovino (45 °C), visto que apresenta uma menor densidade e rigidez, atribuída a reação de transesterificação, confirmando a importância desta reação para a obtenção de um combustível com melhores propriedades de fluxo, possibilitando o seu uso em motores do ciclo diesel sem qualquer adaptação no mecanismo de funcionamento, principalmente nas regiões norte e nordeste do país.

A temperatura de decomposição do biodiesel metílico de sebo bovino (119,12 °C) foi menor que a do sebo (199,46 °C), mostrando uma menor temperatura de degradação térmica. O biodiesel obtido apresenta uma menor volatilidade e maior estabilidade térmica quando comparado ao diesel (410°C).

Os resultados do P-DSC demonstraram que O biodiesel apresenta uma boa estabilidade oxidativa quando comparado ao sebo. A temperatura de oxidação (OT) do sebo foi de 156 °C enquanto que a do biodiesel metílico foi de 162 °C. Isto nos leva a concluir que o biocombustível apresenta uma boa estabilidade oxidativa, ou seja o biodiesel possui resistência significativa a fatores responsáveis pelo desencadeamento da oxidação.

O biodiesel, a partir do sebo bovino, teria como vantagens comparativas o baixo preço no mercado interno quando comparado com

óleos e o fato de ser um subproduto da carne em um país que tem o maior rebanho comercial do mundo, com 200 milhões de cabeças.

A complicação de se utilizar o sebo bovino na transesterificação, consiste no fato da matéria prima se oxidar com o tempo. Aumentando sua acidez e elevando o custo do processo.

Todos os resultados apresentados reportam que o biodiesel apresenta uma elevada qualidade, que podemos atribuir à aplicação do planejamento fatorial para a otimização do processo de produção do biodiesel metílico de sebo bovino.

Referências Bibliográficas

7. Referências Bibliográficas

ANP - Agência Nacional de Petróleo, Gás natural e Biocombustíveis. Resolução nº. 42, de 13 de setembro de 2004. Regulamento Técnico nº. 04/ 2004. Brasília: Diário Oficial da União, nº. 236.

ANP - Agência Nacional de Petróleo. Resolução nº xxx, de xx de setembro de 2004. Regulamento Técnico nº. 04/ 2004. Brasília: Diário Oficial da União, nº. 236.

ANTOLÍN, G.; TINAUT, F.V.; BRICEÑO, Y.; CASTAÑO, V.; PÉREZ, C.; RAMÍREZ, A. I. Optimisation of biodiesel production by sunflower oil transesterification. *Bioresource Technology*, 83:11-114, 2003.

ANTONIASSI, R., Métodos de avaliação da estabilidade oxidativa de óleos e gorduras, *Boletim do Centro de Pesquisa e Processamento de Alimentos (CEPPA)*, 19: 353, 2001.

ANUALPEC - ANUÁRIO DA PECUÁRIA BRASILEIRA. São Paulo: FNP Consultoria e Comércio. 2004.

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

BARROS NETO, B; SCARMÍNIO, I. S; BRUNS, R.E. *Planejamento e otimização de experimentos* – 3 ed. Campinas: Editora da Unicamp, 2001. 300p.

BARROS NETO, B; SCARMÍNIO, I. S; BRUNS, R.E. *Como fazer experimentos* – 3 ed. Campinas: Editora da Unicamp, 2007. 480p.

BIODIESELBR: Emissão de gases poluentes e biodiesel. Disponível em: <http://www.biodieselbr.com/efeito-estufa/gases/emissoes.htm>. Acessado em 8 de novembro de 2007.

BIODIESELBR: Governo do estado do Mato Grosso. Indústrias de biodiesel beneficiadas com isenção de ICMS para o sebo bovino, janeiro 2008. Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com/noticias/em-foco/industrias-biodiesel-beneficiadas-isencao-icms-14-01-08.htm>>. Acessado em: 16 janeiro 2008.

BIODIESELBR: Sebo de boi pode virar biodiesel. O Estado de S. Paulo. Junho 2006. Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com/>> . Acessado em: 16 janeiro 2008.

BOX, G.E.P. The exploitation and exploitation of response surfaces: some general conditions and examples. Biometrics, Texas, v.10, n.1, p.16-60, 1954.

BOX, G.E.P.; WILSON, K.B. On the experimental attainment of optimum conditions. Journal Royal Statistics Society, New York, B13, 1951. 38p.

BRANDÃO, K.S.R. Otimização do processo de produção de biodiesel metílico e etílico do óleo de mamona (*Ricinus communis* L.) aplicando um delineamento composto central rotacional (DCCR). São Luís/MA, Programa de Pós-graduação em Química, UFMA, 2007. Dissertação de mestrado, 127 p.

CAMPESTRE - CAMPESTRE IND. E COM. DE ÓLEOS VEGETAIS LTDA. Sebo bovino. Disponível em: <http://www.campestre.com.br>. Acessado em dez, 2007.

CANDEIA, R. A., Biodiesel de Soja: Síntese, Degradação e Misturas Binárias, João Pessoa, Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal da Paraíba, UFPB, Tese de Doutorado, 2008.

COCHRAN, W.G.; COX, G.M. Experimental designs. New York: John Wiley and Sons, 1957. 661p.

CONCEIÇÃO, M. M.; FERNANDES, V. J. J.; SOUZA, A. G.; CANDEIA, R. A. ; BEZERRA, A. F ; SILVA, F. C. Thermoanalytical characterization of castor oil biodiesel. Renewable & Sustainable Energy Reviews, In press, v. 11, p. 964-975, 2007.

CUSTÓDIO, C. C. Efeito do ácido sulfúrico concentrado sobre o potencial fisiológico de sementes de *Brachiaria brizantha* (A. Rich.) Stapf cv. "MARANDU" e *Brachiaria humidicola* (Rendle) Schweick. Cv. "TULLY" durante o armazenamento., 2000. 202f.. Tese (Doutorado em Ciências Biológicas) Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 2000.

DANTAS, H. J. *Estudo termoanalítico, cinético e reológico de biodiesel derivado do óleo de algodão (gossypium hisutum)*. João Pessoa, Programa de Pós-Graduação em Química, UFPB, 2006. Dissertação de mestrado.

DANTAS, M. B. *Obtenção, caracterização e estudo termoanalítico de biodiesel de milho (Zea mays L.)*. João Pessoa, Programa de Pós-Graduação em Química, UFPB, 2006. Dissertação de mestrado.

DARNOKO, D.; CHERYAN, M. Kinetics of palm oil transesterification in a batch reactor. *Journal of American Oil Chemical Society*, 77:1263, 2000.

DIARIO OFICIAL DA UNIAO. Resolução nº 42, de 24 de novembro de 2004. Edição Número 236 de 09/12/2004. Ministério de Minas e Energia - Agência Nacional do Petróleo.

DUNN, R. O. Oxidative Stability of Biodiesel by Dynamic Mode Pressurized-Differential Scanning Calorimetry (P-DSC). *American Society of Agricultural and Biological Engineers*, 49: 1633, 2006.

FELIZARDO, P. M. G. Produção de biodiesel a partir de óleos usados de fritura. *Instituto Superior Técnico*. Lisboa, 2003.

FELIZARDO, P.; CORREIA, M. J. N.; RAPOSO, I.; MENDES, J. F.; BERKEMEIER, R.; BORDADO, J. M. Production of biodiesel from waste frying oils. *Waste management*. 26: 487-494, 2006.

FERRARI, R. A. OLIVEIRA, V. da S., SCABIO, A. Biodiesel de soja – taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia. *Química Nova*, v.28, 2005.

GERIS, R.; SANTOS, N. A. C.; AMARAL, B. A.; MAIA, I. S.; CASTRO, V. D.; CARVALHO, J. R. M. Biodiesel de Soja – Reação de Transesterificação para Aulas Práticas de Química Orgânica. *Química Nova*, 30(5):1369-1373, 2007.

GIOLITO, E. I.; IONASHIRO, M. Nomenclatura, padrões e apresentação dos resultados em análise térmica. Disponível em: <http://www.abratec.com.br>. Acessado em: nov. 2007

GIOLITO, E. I., IONASHIRO, M. Nomenclatura em análise térmica: Parte II. *Cerâmica*. São Paulo, v.34, p. 163-164, 1988.

GIOVANI, E. M. Response surface methodology and product optimization. *Food Technology*, London, v.37, n.11, p.41-83, 1983.

HANNA, M. A. CLEMENTS, L. D.; MA, F. Biodiesel Fuel from Animal Fat. Ancillary Studies on Transesterification of Beef Tallow. *Ind. Eng. Chem. Res.* 37, 3768 3771, 1998.

HANNA, M. A. et al. The effect of mixing on transesterification of beef tallow. *Bioresource Technology*. 69 289-293, 1999.

HENIKA, R.G. Simple and effective system for use with response surface methodology. *Cereal Science Today*, St. Paul, v.17, n.10, p.309 - 334, 1972.

HOLANDA, A. *Biodiesel e inclusão social. Série cadernos de altos estudos*. Brasília: Coordenação de Publicações da Câmara dos deputados, 2004.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA: Abate de bovinos no Brasil. Brasília: IBGE, 2007. Disponível em: <www.ibge.gov.br>. Acessado em 14 de novembro 2007.

JURAN, J. M.; GRYNIA, F. M.; BINGHAM, R. S. Quality Control handbook. 3ed. New York, McGraw-Hill. 27: 1-49, 1951.

KODALI, D. R. Oxidative Stability Measurement of High-Stability Oils by Pressure Differential Scanning Calorimeter (PDSC), *J. Agric. Food Chem*, 53:7653, 2005.

KUCEK, K. T.; RAMOS, L. P.; OLIVEIRA, M. A. F. C., WILHELM, H. M., Ethanolysis of refined soybean oil assisted by sodium and potassium hydroxides. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 84(4):385-392, 2007.

KUCEK, K. T. *Otimização da transesterificação etílica do óleo de soja em meio alcalino*. Curitiba, Programa de Pós-Graduação em Química, UFPR, 2004. Dissertação de Mestrado, p 107.

LEBEDEVAS, S.; VAICEKAUSKAS, A. Use of waste fats of animal and vegetable origin for the production of biodiesel fuel: quality, motor properties, and emissions of harmful components. *Energy & Fuels*, 20:2274, 2006.

LIMA J. R. O., SILVA R. B. E SILVA C. M. Biodiesel de babaçu (*Orignya sp.*) obtido por via etanólica, *Química Nova*, 30: 600, 2007.

MA, F.; CLEMENTS, D. L.; HANNA, M. A. The effects of catalyst, free fatty acids and water on transesterification of beef tallow. *Transaction of the ASAE*, 41:1261-1264, 1998.

MA, F.; HANNA, M. A. Biodiesel Production: a review¹. *Bioresource Technology*, 70:1-15, 1999.

MCT - MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA. Primeiro inventário brasileiro de emissões antrópicas de gases de efeito estufa. Brasília, 2002.

MCT - Ministério da Ciência e Tecnologia. Sebo de boi vira biodiesel. Junho 2006. Disponível em: www.agenciact.mct.gov.br. Acessado em: 10 Novembro 2006.

MCT - Ministério da Ciência e Tecnologia. Uso de combustível limpo dobra preço do sebo de boi. Disponível em: www.agenciact.mct.gov.br. Acessado em: 15 Novembro 2007.

MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA. Programa brasileiro de biocombustíveis: rede brasileira de biodiesel - PROBIODIESEL. Brasília, 2002.

MONTGOMERY, D. C. Diseño y análisis de experimentos. Trad. Por Jaime Delgado Sadivar. México, Iberoamérica. 1991.

MOTHE, C. G. e AZEVEDO, A. D. Análise térmica de Materiais, 2002. Ed. IEditora. São Paulo. p 300.

MOTHÉ, C. G.; CORREIA, D. Z.; CASTRO, B. C. S. de; CAITANO, M.; ARANDA, D. A. G., Biodiesel obtido a partir de rejeito de gordura animal. *Anais do II Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel*. Varginha - MG, 2005.

MUNIYAPPA, P. R.; BRAMMER, S. C. e NOUREDDINI, H. Improved conversion of plant oils and animal fats into biodiesel and co-product. *Bioresource Technology* 56:19, 1996.

NORIEGA, P.; ROPKE, C. D.; CAMILO, C. M.; FREITAS, P. C. D.; BARROS, S. B. M. Avaliação por análise fatorial das condições da extração do 4-nerolidilcatecol de *Pothomorphe umbellata* (L). *Miq. Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas* vol.41 no.2 São Paulo 2005.

OLIVEIRA, L. C. Uso integrado do método QFD e de técnica estatísticas de planejamento e análise de experimentos na etapa do projeto do produto e do processo. Belo Horizonte, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Produção UFMG, 1999. Dissertação de Mestrado, 270p.

PARENTE, E. J. de S. *Biodiesel: uma aventura tecnológica num país engraçado*. Fortaleza: Tecbio, 2003. 68p.

PIGHINELLI, A.L.M.T.; PARK, K.J.; RAUEN, A.M.; ANTONIASSI, R.; Otimização da transesterificação de óleo de girassol. *Anais do I Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel*. v.02, p.90-95, 2006.

RAMOS, A. W. Delineamento de experimentos. Pro 2712 – controle da qualidade. *Escola Politécnica da Universidade de São Paulo*, 2005. Disponível em: <http://www.prd.usp.br/>. Acessado em agosto de 2007.

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*, 31:28, 2003.

REDE BAIANA DE BIOCOMBUSTÍVEIS: Sebo de Boi Vira Biodiesel. Informativo nº 119. Junho 2006. Disponível em:

www.redebaianadebiocombustiveis.ba.gov.br. Acessado em: 16 novembro 2006.

REVISTA BIODIESEL: Sebo bovino: destaque entre as matérias-primas. Por dentro do Biodiesel. Fascículo 8. Disponível em: www.revistabiodiesel.com.br . Acessado em 27 novembro 2007.

RISSO, F. V. A.; RISSO, V. F.; SCHIOZER, D. J., Aplicação de planejamento estatístico e meta modelos na análise de risco de campos de petróleo. Rio Oil e Gas Expo and Conference. Rio de Janeiro, 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.

SBRT – Serviço Brasileiro de Respostas Técnicas. Fabricação do biodiesel a partir de sebo. Resposta Técnica, 2006. Disponível: www.sbrt.ibict.br. Acessado em: jan. 2008.

SEBRAE - Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresas. Cartilha sobre o biodiesel. 2007.

SECEX. Secretaria de Comércio Exterior. Importações do Uruguai – Sebo bovino fundido. Disponível em: www.desenvolvimento.gov.br/sitio/secex/.

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.

SILVERSTAIN, R. M.; WEBSTER, F. X. *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*, 6 ed. Editora LTC, Rio de Janeiro, 2007.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. *Princípios de Análise Instrumental*. 5ª ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.

SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P; MENEGHETTI, M. R.; WOLF, C. R. Transformação de Triglicerídeos em Combustíveis, Materiais Poliméricos e Insumos Químicos: Algumas Aplicações da Catálise na Oleoquímica. *Química Nova*, 30(3):667-676, 2007.

SUAREZ, P.A.Z.; MENEGHETTI, S.P.M.; 70º aniversário do biodiesel em 2007: evolução histórica e situação atual no Brasil. *Química Nova*. 30: 2068, 2007.

TASHTOUSH, G. M.; AL-WIDYAN, M. I.; AL-JARRAH, M. M., Experimental study on evaluation and optimization of conversion of waste animal fat into biodiesel. *Energy Conversion and Management*, 45:2697, 2004.

TECBIO. Disponível no site: <<http://www.tecbio.com.br/Biodieselnobrasil>> Acessado em: 20/10/2004.

VARGAS, R. M., SCHUCHARDT, U., SERCHELI, R. Transesterification of vegetable oils: a review. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 9:199, 1998.

VIDAL, B. J. W. *Brasil, civilização suicida*. Brasília: Star Print Gráfica e Editora, 2000.

WYATT, V. T.; HESS, M. A.; DUNN, R. O.; FOGLIA, T. A.; HAAS, M. J.; e MARMER, W. N., Fuel Properties and Nitrogen Oxide Emission Levels of Biodiesel Produced from Animal Fats. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 82: 585, 2005.

ZAGONEL, G. F.; RAMOS, L. P. Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleos vegetais. *Revista de Química Industrial*, 717:17, 2001.

ZAGONEL, G. F.; RAMOS, L. P.; NETO, P. R. C.; ROSSI, L. F. S. Produção de Biocombustível Alternativo ao Óleo Diesel, Através da Transesterificação de Óleo de Soja Usado em Frituras. *Química Nova*, 23(4):531-537, 2000.

ZHANG, Y.; DIBE, M. A.; MCLEAN, D. D.; KATES, M. Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment. *Bioresource Technology*, 89:1-16, 2003.

ZHENG, D.; HANNA, M. A. Preparation and properties of methyl esters of beef tallow. *Journal Series Number 11010*. University of Nebraska Agricultural Research Division. 2002.

Anexos

Anexo I - Resolução ANP nº42

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS RESOLUÇÃO ANP Nº 42, DE 24.11.2004 – DOU 9.12.2004 – RET. DOU 19.4.2005

O DIRETOR-GERAL da AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO – ANP, em exercício, no uso das atribuições que lhe foram conferidas pela Portaria ANP nº [139](#), de 14 de julho de 2004, com base nas disposições da Lei nº [9.478](#), de 6 de agosto de 1997 e na Resolução de Diretoria nº 499, de 18 de novembro de 2004 e

Considerando o interesse para o País em apresentar sucedâneos para o óleo diesel;

Considerando a Medida Provisória nº [214](#), de 13 de setembro de 2004, que define o biodiesel como um combustível para motores a combustão interna com ignição por compressão, renovável e biodegradável, derivado de óleos vegetais ou de gorduras animais, que possa substituir parcial ou totalmente o óleo diesel de origem fóssil;

Considerando as diretrizes emanadas pelo Conselho Nacional de Política Energética – CNPE, quanto à produção e ao percentual de biodiesel na mistura óleo diesel/biodiesel a ser comercializado;

Considerando a necessidade de estabelecer as normas e especificações do novo combustível para proteger os consumidores; resolve:

Art. 1. Fica estabelecida, através da presente Resolução, a especificação de biodiesel, consoante as disposições contidas no Regulamento Técnico nº 4/2004, parte integrante desta Resolução que poderá ser adicionado ao óleo diesel em proporção de 2% em volume, comercializado pelos diversos agentes econômicos autorizados em todo o território nacional.

Art. 2. Para efeitos desta Resolução define-se:

I – biodiesel – B100 – combustível composto de alquilésteres de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de óleos vegetais ou de gorduras animais conforme a especificação contida no Regulamento Técnico nº 4/2004, parte integrante desta Resolução;

II – mistura óleo diesel/biodiesel – B2 – combustível comercial composto de 98% em volume de óleo diesel, conforme especificação da ANP, e 2% em volume de biodiesel, que deverá atender à especificação prevista pela Portaria ANP nº [310](#) de 27 de dezembro de 2001 e suas alterações;

III – mistura autorizada óleo diesel/biodiesel – combustível composto de biodiesel e óleo diesel em proporção definida quando da autorização concedida para testes e uso experimental conforme previsto pela Portaria ANP nº [240](#), de 25 de agosto de 2003;

IV – Distribuidor de combustíveis líquidos – pessoa jurídica autorizada pela ANP para o exercício da atividade de distribuição de combustíveis líquidos derivados de petróleo, álcool combustível, biodiesel, mistura óleo diesel/biodiesel especificada ou autorizada pela ANP e outros combustíveis automotivos;

V – Batelada – quantidade segregada de produto que possa ser caracterizada por um “Certificado da Qualidade”.

Art. 3. O biodiesel só poderá ser comercializado pelos Produtores de biodiesel, Importadores e Exportadores de biodiesel, Distribuidores de combustíveis líquidos e Refinarias.

Parágrafo único. Somente os Distribuidores de combustíveis líquidos e as Refinarias, autorizados pela ANP poderão proceder a mistura óleo diesel/biodiesel – B2, contendo 98% em volume de óleo diesel, conforme a especificação da ANP, e 2% em volume de biodiesel, respectivamente, para efetivar sua comercialização.

Art. 4. Os Produtores e Importadores de biodiesel deverão manter sob sua guarda, pelo prazo mínimo de 2 (dois) meses a contar da data da comercialização do produto, uma amostra-testemunha do produto comercializado, armazenado em embalagem cor âmbar de 1 (um) litro de capacidade, fechada com batoque e tampa inviolável, mantida em local refrigerado em torno de 4°C em local protegido de luminosidade e acompanhada de Certificado da Qualidade.

§ 1º O Certificado da Qualidade referente à batelada do produto deverá ser emitido antes da liberação do produto para comercialização, firmado pelo responsável técnico pelas análises laboratoriais efetivadas, com indicação legível de seu nome e número da inscrição no órgão de classe e indicação das matérias-primas utilizadas para obtenção do biodiesel. Após a emissão do Certificado da Qualidade, se o produto não for comercializado no prazo máximo 3 meses, deverá ser reanalisada a estabilidade à oxidação para comercialização.

§ 2º Durante o prazo assinalado no caput deste artigo a amostra-testemunha e o respectivo Certificado da Qualidade deverão ficar à disposição da ANP para qualquer verificação julgada necessária.

§ 3º Os Produtores de biodiesel deverão enviar à ANP para o e-mail: cerbiodiesel@anp.gov.br até 15 dias após o final de cada trimestre civil os resultados de uma análise completa (considerando todas as características e métodos da especificação) de uma amostra do biodiesel comercializado no trimestre correspondente e, em caso de neste período haver mudança de tipo de matéria-prima, o produtor deverá analisar um número de amostras correspondente ao número de tipos de matérias-primas utilizadas no formato de planilha eletrônica, devendo conter:

- I – codificação ANP do produtor de biodiesel;
- II – trimestre e ano de referência dos dados certificados;
- III – codificação ANP da matéria-prima;
- III – quadro de resultados em conformidade com o modelo abaixo:

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	MÉTODO DE ENSAIO	RESULTADO
----------------	---------	------------------	-----------

onde:

Característica – item da especificação do produto

Método de ensaio – referência do método de ensaio utilizado para determinação laboratorial 2.1. Métodos ABNT Resultado – valor encontrado na determinação laboratorial

Art. 5. Os Produtores de biodiesel deverão enviar os dados de qualidade do produto comercializado à ANP conforme Resolução ANP nº [17](#), de 1º de setembro de 2004 ou legislação que venha substituí-la.

Art. 6. A documentação fiscal referente às operações de comercialização e de transferência de biodiesel realizadas pelos Produtores e Importadores de biodiesel deverá ser acompanhada de cópia legível do respectivo Certificado da Qualidade, atestando que o produto comercializado atende à especificação estabelecida no Regulamento Técnico. No caso de cópia emitida eletronicamente, deverá estar indicado, na cópia, o nome e o número da inscrição no órgão de classe do responsável técnico pelas análises laboratoriais efetivadas.

Art. 7. Para o uso automotivo só poderá ser comercializada mistura óleo diesel/biodiesel – B2, observado o estabelecido na Portaria ANP nº [310](#), de 27 de dezembro de 2001, e suas alterações.

Parágrafo único. Para a mistura autorizada óleo diesel/biodiesel deverá ser atendida a Portaria ANP nº [240](#), de 25 de agosto de 2003.

Art. 8. A ANP poderá, a qualquer tempo e às suas expensas, submeter os Produtores e Importadores de biodiesel à auditoria de qualidade sobre os procedimentos

e equipamentos de medição que tenham impacto sobre a qualidade e a confiabilidade dos serviços de que trata esta Resolução, bem como coletar amostra de biodiesel para análise em laboratórios contratados.

Art. 9. É proibida a adição de corante ao biodiesel.

Art. 10. O não atendimento ao disposto nesta Resolução sujeita o infrator às penalidades previstas na Lei nº [9.847](#), de 26 de outubro de 1999, e no Decreto nº [2.953](#), de 28 de janeiro de 1999.

Art. 11. Esta Resolução entra em vigor na data de sua publicação no Diário Oficial da União.

Art. 12. Ficam revogadas a Portaria ANP nº [255](#), de 15 de setembro de 2003, e as disposições em contrário.

HAROLDO BORGES RODRIGUES LIMA

ANEXO A

REGULAMENTO TÉCNICO Nº 4/2004

1. Objetivo

Este Regulamento Técnico aplica-se ao biodiesel – B100, de origem nacional ou importada a ser comercializado em território nacional adicionado na proporção de 2% em volume ao óleo diesel conforme a especificação em vigor.

2. Normas Aplicáveis

A determinação das características do biodiesel será feita mediante o emprego das normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), das normas internacionais American Society for Testing and Materials (ASTM), da International Organization for Standardization (ISO) e do Comité Européen de Normalisation (CEN).

Os dados de incerteza, repetitividade e reprodutibilidade fornecidos nos métodos relacionados neste Regulamento devem ser usados somente como guia para aceitação das determinações em duplicata do ensaio e não devem ser considerados como tolerância aplicada aos limites especificados neste Regulamento.

A análise do produto deverá ser realizada em uma amostra representativa do mesmo obtida segundo métodos ABNT NBR 14883 – Petróleo e produtos de petróleo – Amostragem manual ou ASTM D 4057 – Prática para Amostragem de Petróleo e Produtos Líquidos de Petróleo (Practice for Manual Sampling of Petroleum and Petroleum Products) ou ISO 5555 (Animal and vegetable fats and oils – Sampling) .

As características constantes da Tabela de Especificação deverão ser determinadas de acordo com a publicação mais recente dos seguintes métodos de ensaio:

MÉTODO	TÍTULO
NBR 7148	Petróleo e produtos de petróleo – Determinação da massa específica, densidade relativa e API – Método do densímetro
NBR 14065	Destilados de petróleo e óleos viscosos – Determinação da massa específica e da densidade relativa pelo densímetro digital.
NBR 10441	Produtos de petróleo – Líquidos transparentes e opacos – Determinação da viscosidade cinemática e cálculo da viscosidade dinâmica
NBR 14598	Produtos de petróleo – Determinação do Ponto de Fulgor pelo aparelho de vaso fechado Pensky-Martens
NBR 9842	Produtos de petróleo – Determinação do teor de cinzas
NBR 14359	Produtos de petróleo – Determinação da corrosividade – método da lâmina de cobre
NBR 14747	Óleo Diesel – Determinação do ponto de entupimento de filtro a frio
NBR 14448	Produtos de petróleo – Determinação do índice de acidez pelo método de titulação potenciométrica

2.2. Métodos ASTM

MÉTODO	TÍTULO
ASTM D 1298	Massa Específica, Densidade Relativa e Grau API de Petróleo e Produtos Líquidos de Petróleo pelo Método do Hidrômetro Density, Relative Density (Specific Gravity) or API Gravity of Crude Petroleum and Liquid Petroleum Products by Hydrometer Method
ASTM D 4052	Massa Específica e Densidade Relativa pelo Densímetro Digital Digital Density and Relative Density of Liquids by Digital Density Meter
ASTM D 445	Viscosidade Cinemática de Líquidos Transparentes e Opacos Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and the Calculation of Dynamic Viscosity)
ASTM D 2709	Água e Sedimentos nos Combustíveis Destilados Médios por Centrifugação Water and Sediment in Middle Distillate Fuels by Centrifuge
ASTM D 93	Ponto de Fulgor pelo Vaso Fechado Pensky-Martens Flash Point by Pensky-Martens Closed Cup Tester
ASTM D 1160	Destilação de Produtos de Petróleo a Pressão Reduzida Distillation of Petroleum Products at Reduced Pressure
ASTM D 4530	Determinação de Resíduo de Carbono (Método Micro) Determination of Carbon Residue (Micro Method)
ASTM D 189	Resíduo de Carbono Conradson de Produtos de Petróleo Conradson Carbon Residue of Petroleum Products
ASTM D 874	Cinzas Sulfatadas de Óleos Lubrificantes e Aditivos Sulfated Ash from Lubricating Oils and Additives
ASTM D 4294	Enxofre em Produtos de Petróleo por Espectrometria de Fluorescência de Raios X- Energia Dispersiva Sulfur in Petroleum Products by Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Spectroscopy
ASTM D 5453	Enxofre Total em Hidrocarbonetos Líquidos, Combustíveis para Motor e Óleos por Fluorescência de Ultravioleta Total Sulfur in Light Hydrocarbons, Motor Fuels and Oils by Ultraviolet Fluorescence
ASTM D 4951	Determinação de Elementos de Aditivos em Óleos Lubrificantes por Espectrometria de Emissão de Plasma Determination of Additive Elements in Lubricating Oils by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry
ASTM D 130	Detecção da Corrosividade ao Cobre de Produtos de Petróleo pelo Teste de Lâmina de Cobre Detection of Copper Corrosion from Petroleum Products by the Copper Strip Tarnish Test
ASTM D 613	Número de Cetano de Óleo Diesel Cetane Number of Diesel Fuel Oil
ASTM D 6371	Ponto de Entupimento de Filtro a Frio de Óleo Diesel e Óleos de Aquecimento Cold Filter Plugging Point of Diesel and Heating Fuels

ASTM D 664	Índice de Acidez dos Produtos de Petróleo por Titulação Potenciométrica Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration
ASTM D 6584	Determinação da Glicerina Livre e Total em Biodiesel Metil Ésteres por Cromatografia Gasosa Determination of Free and Total Glycerine in Biodiesel Methyl Esters by Gas Chromatography

2.3. Métodos ISO/EN

MÉTODO	TÍTULO
EN ISO 3104	Produtos de Petróleo – Líquidos opacos e transparentes – Determinação de viscosidade cinemática e cálculo de viscosidade dinâmica Petroleum Products – Transparent and opaque liquids – Determination of kinematic viscosity and calculation of dynamic viscosity
EN ISO 12937	Produtos de Petróleo – Determinação de água – Método de Titulação Karl Fischer Petroleum Products – Determination of water – Coulometric Karl Fischer Titration Method
EN ISO 12662	Produtos Líquidos de Petróleo – Determinação de contaminação em destilados médios Liquid Petroleum Products – Determination of contamination in middle distillates
ISSO/CD 3679	Produtos de Petróleo – Determinação de ponto de fulgor – Equilíbrio de fases em vaso fechado Petroleum Products – Determination of flash point – Rapid equilibrium closed cup
EN 14103	Gorduras e Derivados de Óleo – Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos – Determinação de teor de éster e ácido linolênico metil éster Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of ester and linolenic acid methyl ester contents
EN ISO 10370	Produtos de Petróleo – Determinação de Resíduo de Carbono (Método Micro) Petroleum Products – Determination of carbon residue – Micro Method
ISO 3987	Produtos de Petróleo – Óleos Lubrificantes e Aditivos – Determinação de Cinzas Sulfatadas Petroleum Products – Lubricating oils and additives – Determination of sulfated ash
EN ISO 14596	Produtos de Petróleo – Determinação de Enxofre – Espectrometria de Fluorescência de Raio X Petroleum Products – Determination of sulfur content – Wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry
EN 14108	Gorduras e Derivados de Óleo – Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos –

	Determinação de Sódio por Espectrometria de Absorção Atômica Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of sodium content by atomic absorption spectrometry
EN 14109	Gorduras e derivados de óleo – Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos – Determinação de Potássio por Espectrometria de Absorção Atômica Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of potassium content by atomic absorption spectrometry
EN ISO 3679	Determinação do ponto de fulgor – Método do vaso fechado equilíbrio rápido Determination of flash point – Rapid equilibrium closed cup method
EN 14108	Gorduras e Derivados de Óleo – Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos – Determinação de Sódio por Espectrometria de Absorção Atômica Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of sodium content by atomic absorption spectrometry
EN 14109	Gorduras e derivados de óleo – Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos – Determinação de teor de Potássio por Espectrometria de Absorção Atômica Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of potassium content by atomic absorption spectrometry
EN 14538	Gorduras e Derivados de Óleo – Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos – Determinação de teor de Ca e Mg por Espectrometria de Emissão de Plasma Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of Ca and Mg content by optical emission spectral analysis with inductively coupled plasma(ICP OES)
EN 14107	Gorduras e Derivados de Óleo – Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos – Determinação de Fósforo por Espectrometria de Emissão de Plasma Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of phosphorous content by inductively coupled plasma (ICP) emission spectrometry
EN ISO 2160	Produtos de Petróleo – Corrosividade ao Cobre – Teste de Lâmina de Cobre Petroleum Products – Corrosiveness to copper – Copper strip test
EN ISO 5165	Óleo Diesel – Determinação de Qualidade de Ignição – Método Cetano Diesel fuels – Determination of the ignition quality of diesel fuels – Cetane engine method
EN 14104	Gorduras e Derivados de Óleo – Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos – Determinação do Índice de Acidez Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of acid value
EN 14105	Gorduras e Derivados de Óleo – Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos – Determinação de Glicerina livre e mono-, di- e triglicerídeo – (Método de Referência) Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of free glycerol and mono-, di- and triglyceride content – (Reference Method)

EN 14106	Gorduras e Derivados de Óleo – Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos – Determinação de Glicerina Livre Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of free glycerol content
EN 14110	Gorduras e Derivados de Óleo – Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos – Determinação de Metanol Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of methanol content
EN 14111	Gorduras e Derivados de Óleo – Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos – Determinação de Índice de Iodo Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of iodine value
EN 14112	Gorduras e Derivados de Óleo – Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos – Determinação da estabilidade à oxidação (teste de oxidação acelerada) Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of oxidation stability (accelerated oxidation test)

Tabela I: Especificação do Biodiesel B100

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE	MÉTODO		
			ABNT NBR	ASTM D	EN/ISO
Aspecto	-	LII (1)	-	-	-
Massa específica a 20°C	kg/m ³	Anotar (2)	7148, 14065	1298, 4052	-
Viscosidade Cinemática a 40°C,	Mm ² /s	Anotar (3)	10441	445	EN ISO 3104
Água e sedimentos, máx. (4)	% volume	0,050	-	2709	-
Contaminação Total (6)	mg/kg	Anotar	-	-	EN 12662
Ponto de fulgor, mín.	°C	100,0	14598 -	93 -	- EN ISO3679
Teor de éster (6)	% massa	Anotar	-	-	EN 14103
Destilação; 90% vol. recuperados, máx.	°C	360 (5)	-	1160	-
Resíduo de carbono dos 100% destilados, máx.	% massa	0,10	- -	4530, 189	EN ISO 10370, -
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,020	9842	874	ISO 3987
Enxofre total (6)	% massa	Anotar	- -	4294 5453	- EN ISO 14596

				-	
Sódio + Potássio, máx	mg/kg	10	-	-	EN 14108 EN 14109
Cálcio + Magnésio (6)	mg/kg	Anotar	-	-	EN 14538
Fósforo (6)	mg/kg	Anotar	-	4951	EN 14107
Corrosividade ao cobre, 3h a 50°C, máx.	-	1	14359	130	EN ISO 2160
Número de Cetano (6)	-	Anotar	-	613	EN ISO 5165
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	(7)	14747	6371	-
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,80	14448	664	-
			-	-	EN 14104 (8)
Glicerina livre, máx.	% massa	0,02	-	6584 (8) (9)	-
			-	-	EN 14105 (8) (9)
			-	-	EN 14106 (8) (9)
Glicerina total, máx.	% massa	0,38	-	6584 (8) (9)	-
			-	-	EN 14105 (8) (9)
Monoglicerídeos (6).	% massa	Anotar	-	6584 (8) (9)	-
			-	-	EN 14105 (8) (9)
Diglicerídeos (6)	% massa	Anotar	-	6584 (8) (9)	-
			-	-	EN 14105 (8) (9)
Triglicerídeos (6)	% massa	Anotar	-	6584 (8) (9)	-
			-	-	EN 14105 (8) (9)
Metanol ou Etanol, máx.	% massa	0,5	-	-	EN 14110 (8)
Índice de Iodo (6)		Anotar	-	-	EN 14111 (8)
Estabilidade à oxidação a 110°C, mín	h	6	-	-	EN 14112 (8)

Nota:

(1) LII – Límpido e isento de impurezas.

(2) A mistura óleo diesel/biodiesel utilizada deverá obedecer aos limites estabelecidos para massa específica a 20°C constantes da especificação vigente da ANP de óleo diesel automotivo.

(3) A mistura óleo diesel/biodiesel utilizada deverá obedecer aos limites estabelecidos para viscosidade a 40°C constantes da especificação vigente da ANP de óleo diesel automotivo.

(4) O método EN ISO12937 poderá ser utilizado para quantificar a água não dispensando a análise e registro do valor obtido para água e sedimentos pelo método ASTM D 2709 no Certificado da Qualidade.

(5) Temperatura equivalente na pressão atmosférica.

(6) Estas características devem ser analisadas em conjunto com as demais constantes da tabela de especificação a cada trimestre civil. Os resultados devem ser enviados pelo produtor de biodiesel à ANP, tomando uma amostra do biodiesel comercializado no trimestre e, em caso de neste período haver mudança de tipo de matéria-prima, o produtor deverá analisar número de amostras correspondente ao número de tipos de matérias-primas utilizadas.

(7) A mistura óleo diesel/biodiesel utilizada deverá obedecer aos limites estabelecidos para ponto de entupimento de filtro a frio constantes da especificação vigente da ANP de óleo diesel automotivo.

(8) Os métodos referenciados demandam validação para as oleaginosas nacionais e rota de produção etílica.

(9) Não aplicáveis para as análises mono-, di-, triglicerídeos, glicerina livre e glicerina total de palmiste e coco. No caso de biodiesel oriundo de mamona deverão ser utilizados, enquanto não padronizada norma da Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT para esta determinação, os métodos: do Centro de Pesquisas da Petrobrás – CENPES constantes do ANEXO B para glicerina livre e total, mono e diglicerídeos, triglicerídeos.

Anexo II - Resolução ANP nº15**RESOLUÇÃO ANP Nº 15, DE 17.7.2006 – DOU 19.7.2006**

Estabelece as especificações de óleo diesel e mistura óleo diesel/biodiesel – B2 de uso rodoviário, para comercialização em todo o território nacional, e define obrigações dos agentes econômicos sobre o controle da qualidade do produto.

O DIRETOR-GERAL da AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS – ANP, no uso de suas atribuições legais, tendo em vista as disposições da Lei nº [9.478](#), de 6 de agosto de 1997, alterada pela Lei nº [11.097](#), de 13 de janeiro de 2005, e com base na Resolução de Diretoria nº 188, de 11 de julho de 2006, torna público o seguinte ato:

Art. 1º Ficam estabelecidas as especificações de óleo diesel utilizado no transporte rodoviário, comercializado pelos diversos agentes econômicos em todo o território nacional consoante as disposições contidas no Regulamento Técnico ANP nº 2/2006, parte integrante desta Resolução.

Parágrafo único. Óleos diesel produzidos no País através de métodos ou processos distintos do refino de petróleo ou processamento de gás natural, ou a partir de matéria prima que não o petróleo, para serem comercializados necessitarão de autorização da ANP, que poderá acrescentar outros itens e limites nas especificações referidas no caput de modo a garantir a qualidade adequada do produto.

Art. 2º Para efeitos desta Resolução os óleos diesel rodoviários classificam-se em:

I – Óleo Diesel Metropolitano – único tipo cuja comercialização é permitida nos municípios listados no Anexo I desta Resolução.

II – Óleo Diesel Interior – para comercialização nos demais municípios do País.

Art. 3º O óleo diesel comercializado poderá conter 2% em volume de biodiesel e assim será denominado Mistura óleo diesel/biodiesel – B2, devendo atender à especificação do tipo de óleo diesel base da mistura (Metropolitano ou Interior) consoante às disposições contidas no Regulamento Técnico da ANP nº 2/2006, parte integrante desta Resolução.

Parágrafo único. O Biodiesel – B100 – utilizado na mistura óleo diesel/biodiesel deverá atender à especificação contida na Resolução ANP nº [42](#)/2004 ou legislação que venha a substituí-la e, obrigatoriamente, conter marcador específico para sua quantificação e identificação, conforme estabelecido na Resolução ANP nº [37](#)/2005.

Art. 4º O Óleo Diesel Interior deverá conter corante vermelho conforme especificado na Tabela III do Regulamento Técnico, que será adicionado pelo produtor ou importador

Art. 5º As Refinarias, Centrais de Matérias-Primas Petroquímicas e Importadores de óleo diesel deverão manter, sob sua guarda e à disposição da ANP, pelo prazo mínimo de 2 (dois) meses a contar da data da comercialização do produto, uma amostra-testemunha do produto comercializado, armazenada em embalagem de cor âmbar de 1 (um) litro de capacidade, identificada, lacrada e acompanhada de Certificado da Qualidade.

Parágrafo único. O Certificado da Qualidade referente à batelada do produto comercializado deverá ter numeração seqüencial anual e ser firmado pelo químico responsável pelas análises laboratoriais efetivadas, com indicação legível de seu nome e número da inscrição no órgão de classe.

Art. 6º A documentação fiscal referente às operações de comercialização de óleo diesel realizadas pelas Refinarias, Centrais de Matérias-Primas Petroquímicas e

Importadores deverá indicar o número do Certificado da Qualidade correspondente ao produto e ser acompanhada de cópia legível do mesmo, atestando que o produto comercializado atende à especificação estabelecida no Regulamento Técnico integrante desta Resolução. No caso de cópia emitida eletronicamente, deverão estar indicados, na cópia, o nome e o número de inscrição no órgão de classe do químico responsável pelas análises laboratoriais efetuadas.

Art. 7º O Distribuidor de combustíveis líquidos derivados de petróleo, álcool combustível, biodiesel, mistura de óleo diesel/biodiesel e outros combustíveis automotivos autorizado pela ANP deverá certificar a qualidade do óleo diesel ou da Mistura óleo diesel/biodiesel – B2, a ser entregue ao Revendedor Varejista, TRR ou consumidor final, por meio da realização de análises laboratoriais em amostra representativa do produto, abrangendo as seguintes características: aspecto, cor visual, massa específica e ponto de fulgor, e emitir o respectivo Boletim de Conformidade.

§ 1º O Boletim de Conformidade, com numeração sequencial anual, devidamente firmado pelo químico responsável pelas análises laboratoriais efetuadas, com indicação legível de seu nome e número de inscrição no órgão de classe, deverá ficar sob a guarda do Distribuidor, por um período de 2 (dois) meses, à disposição da ANP.

§ 2º Os resultados da análise das características constantes do Boletim de Conformidade deverão estar enquadrados nos limites estabelecidos pelo Regulamento Técnico, devendo ainda serem atendidas as demais características da Tabela de Especificações.

§ 3º Uma cópia do Boletim de Conformidade deverá acompanhar a documentação fiscal de comercialização do produto no seu fornecimento ao Posto Revendedor, TRR ou consumidor final e no caso de cópia emitida eletronicamente, deverão estar registrados, na cópia, nome e número da inscrição no órgão de classe do químico responsável pelas análises laboratoriais efetivadas.

§ 4º O número do Boletim de Conformidade deverá constar obrigatoriamente na documentação fiscal.

Art. 8º A ANP poderá, a qualquer tempo, submeter as Refinarias, Centrais de Matérias-Primas Petroquímicas e Distribuidores a auditoria de qualidade, a ser executada por entidades credenciadas pelo INMETRO, sobre os procedimentos e equipamentos de medição que tenham impacto sobre a qualidade e a confiabilidade dos serviços de que trata esta Resolução e seu Regulamento Técnico.

Art. 9º Fica proibida a adição de corante ao Óleo Diesel Metropolitano.

Art. 10. Fica proibida a adição ao óleo diesel rodoviário de qualquer óleo vegetal que não se enquadre na definição de Biodiesel.

Art. 11. O não atendimento ao disposto nesta Resolução sujeita os infratores às penalidades previstas na Lei nº [9.847](#), de 26 de outubro de 1999, alterada pela Lei nº [11.097](#), de 13 de janeiro de 2005.

Art. 12. Para ajuste ao que dispõe esta Resolução ficam concedidos os prazos de 30 (trinta) dias para produtores e distribuidores e 60 dias para revendedores.

Art. 13. Ficam revogadas a Portaria ANP nº [310](#), de 27 de dezembro de 2001 e demais disposições em contrário.

HAROLDO BORGES RODRIGUES LIMA

ANEXO

REGULAMENTO TÉCNICO ANP Nº 2/2006

1. OBJETIVO

Este Regulamento Técnico aplica-se ao óleo diesel e a Mistura óleo diesel/biodiesel – B2, para uso rodoviário, comercializados em todo o território nacional e estabelece suas especificações.

2. NORMAS APLICÁVEIS

A determinação das características dos produtos será realizada mediante o emprego de Normas Brasileiras (NBR) da Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT ou de Normas da American Society for Testing and Materials – ASTM.

Os dados de precisão, repetitividade e reprodutibilidade fornecidos nos métodos relacionados a seguir devem ser usados somente como guia para aceitação das determinações em duplicata do ensaio e não devem ser considerados como tolerância aplicada aos limites especificados neste Regulamento.

A análise do produto deverá ser realizada em amostra representativa do mesmo, obtida segundo método NBR 14883 – Petróleo de produtos de petróleo – Amostragem manual ou ASTM D 4057 – Practice for Manual Sampling of Petroleum and Petroleum Products.

As características incluídas na Tabela de Especificação deverão ser determinadas de acordo com a publicação mais recente dos seguintes métodos de ensaio:

2.1. APARÊNCIA

MÉTODO	TÍTULO
ABNT NBR 14483	Produtos de Petróleo – Determinação da cor – Método do colorímetro ASTM
ASTM D 1500	ASTM Color of Petroleum Products

2.2. COMPOSIÇÃO

MÉTODO	TÍTULO
ABNT NBR 14533	Produtos de Petróleo – Determinação do enxofre por espectrometria de fluorescência de Raios X (Energia Dispersiva)
ABNT NBR 14875	Produtos de Petróleo – Determinação do enxofre pelo método da alta temperatura
ASTM D 1552	Sulfur in Petroleum Products (High-Temperature Method)
ASTM D 2622	Sulfur in Petroleum Products by X-Ray Spectrometry

ASTM D 4294	Sulfur in Petroleum Products by Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Spectroscopy
ASTM D 5453	Total Sulfur in Light Hydrocarbons, Motor Fuels and Oils by Ultraviolet Fluorescence

2.3. VOLATILIDADE

MÉTODO	TÍTULO
ABNT NBR 7148	Petróleo e Produtos de Petróleo – Determinação da massa específica, densidade relativa e °API – Método do densímetro
ABNT NBR 14598	Produtos de Petróleo – Determinação do Ponto de Fulgor pelo Vaso Fechado Pensky Martens
ABNT NBR 7974	Produtos de Petróleo – Determinação do ponto de fulgor pelo vaso fechado TAG
ABNT NBR 9619	Produtos de Petróleo – Determinação da faixa de destilação
ABNT NBR 14065	Destilados de Petróleo e Óleos Viscosos – Determinação da massa específica e da densidade relativa pelo densímetro digital.
ASTM D 56	Flash Point by Tag Closed Tester
ASTM D 86	Distillation of Petroleum Products
ASTM D 93	Flash Point by Pensky-Martens Closed Cup Tester
ASTM D 1298	Density, Relative Density (Specific Gravity) or API Gravity of Crude Petroleum and Liquid Petroleum Products by Hydrometer Method
ASTM D 3828	Flash Point by Small Scale Closed Tester
ASTM D 4052	Density and Relative Density of Liquids by Digital Density Meter

2.4. FLUIDEZ

MÉTODO	TÍTULO
ABNT NBR 10441	Produtos de petróleo – Líquidos transparentes e opacos – Determinação da viscosidade cinemática e cálculo da viscosidade dinâmica
ABNT NBR 14747	Óleo Diesel – Determinação do ponto de entupimento de filtro a frio
ASTM D 445	Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and the Calculation of Dynamic Viscosity)
ASTM D 6371	Cold Filter Plugging Point of Diesel and Heating Fuels.

2.5. COMBUSTÃO

MÉTODO	TÍTULO
ABNT NBR 9842	Produtos de Petróleo – Determinação do Teor de Cinzas

ABNT NBR 14318	Produtos de Petróleo – Determinação do Resíduo de Carbono Ramsbottom
ABNT NBR 14759	Combustíveis Destilados – Índice de Cetano calculado pela equação de quatro variáveis
ASTM D 482	Ash from Petroleum Products
ASTM D 524	Ramsbottom Carbon Residue of Petroleum Products
ASTM D 613	Cetane Number Diesel
ASTM D 4737	Calculated Cetane Index by Four Variable Equation

2.6. CORROSÃO

MÉTODO	TÍTULO
ABNT NBR 14359	Produtos de Petróleo – Determinação da corrosividade – Método da lâmina de cobre
ASTM D 130	Detection of Copper Corrosion from Petroleum Products by the Copper Strip Tarnish Test

2.7. CONTAMINANTES

MÉTODO	TÍTULO
ABNT NBR 14647	Produtos de Petróleo – Determinação da Água e Sedimentos em Petróleo e Óleos Combustíveis pelo Método de Centrifugação.
ASTM D 1796	Test Method for Water and Sediment in Fuel Oils by the Centrifuge Method (Laboratory Procedure)

2.8. LUBRICIDADE

MÉTODO	TÍTULO
ATM D 6079	Lubricity of Diesel Fuels by the High-Frequency Reciprocating Rig (HFRR)

TABELA I – ESPECIFICAÇÃO DO DIESEL

CARACTERÍSTICA (1)	UNIDADE	LIMITE		MÉTODO	
		TIPO		ABNT	ASTM
		Metropolitano	Interior		
APARÊNCIA					
Aspecto		Límpido isento de impurezas		Visual (2)	
Cor		-	Vermelho	Visual (2)	
Cor ASTM, máx.		3,0	3,0 (3)	NBR 14483	D 1500
COMPOSIÇÃO					
Teor de Biodiesel, (4)	% vol.	2,0	2,0	Espectrometria de Infra-vermelho	
Enxofre Total, máx.	Mg/kg	500	2.000	NBR14875 - NBR14533 -	D 1552 D 2622 D 4294 D 5453
VOLATILIDADE					
Destilação	°C			NBR 9619	D 86
10% vol., recuperados		Anotar			
50% vol., recuperados, máx.		245,0 a 310,0			
85% vol., recuperados, máx.		360,0	370,0		
90% vol., recuperados		Anotar			
Massa específica a 20°C	kg/m3	820 a 865	820 a 880	NBR 7148, NBR 14065	D 1298 D 4052
Ponto de fulgor, min.	°C	38,0		NBR 7974 NBR 14598 -	D 56 D 93 D 3828
FLUIDEZ					
Viscosidade a 40°C, máx.	a (mm2/s) cSt	2,0 a 5,0		NBR 10441	D 445
Ponto de entupimento filtro a frio	°C	(5)		NBR 14747	D 6371
COMBUSTÃO					

Número de Cetano, mín. (6)	-	42	-	D 613
Resíduo de carbono Ramsbottom no resíduo dos 10% finais da destilação, máx.	% massa	0,25	NBR 14318	D 524
Cinzas, máx.	% massa	0,010	NBR 9842	D 482
CORROSÃO				
Corrosividade ao cobre, 3h a 50°C, máx.	-	1	NBR 14359	D 130
CONTAMINANTES				
Água e Sedimentos, máx.	% volume	0,05	NBR 14647	D 1796
LUBRICIDADE				
Lubricidade, máx. (7)	mícron	460	-	D 6079

(1) Poderão ser incluídas nesta especificação outras características, com seus respectivos limites, para óleo diesel obtido de processo distinto de refino e processamento de gás natural ou a partir de matéria prima que não o petróleo.

(2) A visualização será realizada em proveta de vidro de 1L.

(3) Limite requerido antes da adição do corante. O corante vermelho, segundo especificação constante da Tabela III deste Regulamento Técnico, deverá ser adicionado no teor de 20mg/L pelas Refinarias, Centrais de Matérias Primas Petroquímicas e Importadores.

(4) Adição não obrigatória. Com o objetivo de formar base de dados, os agentes autorizados que procederem a mistura óleo diesel/biodiesel – B2 e dispuserem de espectrômetro de infravermelho deverão fazer a análise e anotar o resultado.

(5) Limites conforme Tabela II.

(6) Alternativamente ao ensaio de Número de Cetano fica permitida a determinação do Índice de Cetano calculado pelo método NBR 14759 (ASTM D 4737), cuja especificação fica estabelecida no valor mínimo de 45. Em caso de desacordo de resultados prevalecerá o valor do Número de Cetano.

(7) Até 01.04.2007, data em que deverão estar sanadas as atuais limitações laboratoriais dos Produtores, apenas os óleos diesel que apresentarem teores de enxofre inferiores a 250mg/kg necessitarão ter suas lubricidades determinadas, e informadas à ANP, sem, contudo, comprometer a comercialização dos produtos.

TABELA II – PONTO DE ENTUPIMENTO DE FILTRO A FRIO

UNIDADES DA FEDERAÇÃO	LIMITE MÁXIMO, °C											
	JAN	FEV	MAR	ABR	MAI	JUN	JUL	AGO	SET	OUT	NOV	DEZ
SP – MG – MS	12	12	12	7	3	3	3	3	7	9	9	12
GO/DF – MT – ES – RJ	12	12	12	10	5	5	5	8	8	10	12	12
PR – SC – RS	10	10	7	7	0	0	0	0	0	7	7	10

TABELA III – ESPECIFICAÇÃO DO CORANTE PARA O ÓLEO DIESEL INTERIOR

CARACTERÍSTICA	ESPECIFICAÇÃO	MÉTODO
Aspecto	Líquido	Visual
Color Index	Solvente Red	-
Cor	Vermelho intenso	Visual
Massa Específica a 20°C, kg/m ³	990 a 1020	Picnômetro
Absorvância, 520 a 540nm	0,600 – 0,650	(*)

(*) A Absorvância deve ser determinada em uma solução volumétrica de 20mg/L do corante em tolueno P.A., medida em célula de caminho ótico de 1cm, na faixa especificada para o comprimento de onda.

Publicações

MOURA, K. R. M.; SILVA, F. C.; BRANDÃO, K. S. R.; SOUZA, A. G.; CONCEIÇÃO, M. M. ESTABILIDADE TÉRMICA DO SEBO BOVINO E DO BIODIESEL METÍLICO E CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA. *Revista Biodiesel*, 13: 34, 2007.

MOURA, K. R. M.; BRANDÃO, K. S. R.; MACIEL, A. P.; SILVA, F. C.; SOUZA, A. G. OTIMIZAÇÃO DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL METÍLICO DE SEBO BOVINO USANDO A METODOLOGIA DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA. In: II Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel, 2007, Brasília. Livro de Resumos, 2007.

MOURA, K. R. M.; SILVA, F. C.; BRANDÃO, K. S. R.; SOUZA, A. G.; CONCEIÇÃO, M. M. ESTABILIDADE TÉRMICA DO SEBO BOVINO E DO BIODIESEL METÍLICO E CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA. In: 1º Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel, 2006. Artigos técnicos-científicos, 2006. v. 1. p. 207-212.

MOURA, K. R. M.; BRANDÃO, K. S. R.; SILVA, F. C.; SOUZA, A. G.; CONCEIÇÃO, M. M. ESTUDO DAS PROPIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS E AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE TÉRMICA DO SEBO BOVINO. In: V Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria, 2006, Poços de Caldas. V CBRATEC, 2006. p. 171-171

MOURA, K. R. M.; BRANDÃO, K. S. R.; CONCEIÇÃO, M. M. ; SOUZA, A. G.; SILVA, F. C. AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE TÉRMICA DO BIODIESEL METÍLICO OBTIDO DO SEBO BOVINO. In: V Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria, 2006, Poços de Caldas. V CBRATEC, 2006. p. 439-439.