



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA E
ENGENHARIA DE ALIMENTOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA**

**PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DE GORDURA
ABDOMINAL DE FRANGOS**

MICHEL ZANETTI

FLORIANÓPOLIS

2012

MICHELI ZANETTI

**PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DE GORDURA
ABDOMINAL DE FRANGOS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Agenor Furigo Junior

Coorientador: Profa. Dra. Clarissa Dalla Rosa

Florianópolis

2012

Produção de Biodiesel a partir de gordura abdominal de frangos

MICHELI ZANETTI

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de “Mestre em Engenharia Química”, área de concentração Desenvolvimento de Processos Químicos e Biotecnológicos, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

Prof. Dr. Ricardo Antonio Francisco Machado
Coordenador

Prof. Dr. Agenor Furigo Junior
Orientador

Profª. Dra. Clarissa Dalla Rosa
Coorientadora

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Adriano Cancelier

Prof. Dr. Marcelo Lanza

Dr. Lindomar Alberto Lerin

Florianópolis – SC
Dezembro de 2012

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a todas as pessoas que fizeram parte desta jornada, em especial a minha família e ao meu namorado, razões da minha vida.

Aos meus amigos da BRF Chapecó por serem incentivadores na construção de mais esse sonho.

“Para sabermos em quanto tempo chegaremos a nossos objetivos, precisamos primeiro medir a velocidade de nossas ações.”

(Autor Desconhecido)

AGRADECIMENTOS

À Deus, pela vida que me deu e por todas as oportunidades que estão nela de me tornar cada dia uma pessoa melhor e mais feliz.

Aos meus pais, Ermes João Zanetti e Salete Cecatto Zanetti, pelo amor, dedicação, exemplo e por terem me dado à oportunidade de estar aqui. Quero que saibam que eu vou mais longe, eu não paro por aqui!!!

Em especial ao meu namorado Everton, por seu incentivo, apoio, carinho, amor e paciência em todos os momentos em que eu não pude estar com você.

A minha amiga Cris, que eu conheci na faculdade e que agora no mestrado me ofereceu a sua casa para que eu pudesse descansar um pouco das longas viagens de ida e volta no mesmo dia de Chapecó a Florianópolis. Mas mais importante que isso, pela ajuda, pela amizade, motivação e principalmente pela companhia e cumplicidade em todos os momentos da minha vida.

Ao professor Agenor, pela oportunidade dada a mim para realização do mestrado e sua dedicação, disponibilidade e orientação para a realização do meu trabalho.

A professora Clarissa Dalla Rosa, por sua coorientação, pela atenção e apoio dedicados ao meu trabalho, por toda ajuda na realização dos testes. Tenho muito a lhe agradecer.

Ao professor João Paulo Bender, por sua ajuda na discussão dos resultados deste trabalho, pela orientação e pelo apoio.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química por proporcionar-me a preparação, formação e desenvolvimento como pesquisadora.

Ao professor Murilo Costelli, e demais responsáveis da Universidade Comunitária da Região de Chapecó, por ceder os laboratórios para realização da parte experimental desta dissertação.

Ao programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos da URI, pela disponibilidade dos laboratórios para a realização de parte dos meus experimentos.

A aluna de iniciação científica Deizi Peron, sua ajuda foi fundamental para a realização deste trabalho, pela dedicação e auxílio durante as pesquisas.

Ao gerente de produção da BRF Brasil Foods da unidade de Chapecó, Luiz Augusto Fossati, pelo apoio e oportunidade para realização deste mestrado.

Aos meus colegas de trabalho da BRF Brasil Foods, pela amizade e pelo apoio e principalmente pela substituição nos trabalhos nos momentos em que não pude estar presente na empresa devido aos estudos.

Às minhas amigas Bruna e Ana, colegas de apartamentos e que dividiram comigo os momentos difíceis de estudos, me apoiaram em tudo o que foi possível. Quero que dividam e comemorem comigo este momento de alegria.

Em especial ao Gustavo, meu colega de trabalho na BRF, meu colega de viagem, meu colega de mestrado e agora meu colega na Unochapecó. Você, pelo simples fato de passar pelas mesmas dificuldades que eu passei, foi meu exemplo para superação destas.

Enfim, a todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho. Conto com todos vocês em meus próximos desafios.

RESUMO

Nos últimos anos tem-se discutido fontes de matrizes energéticas em substituição às de origem fóssil, aliado à preocupação com as questões socioambientais, principalmente no que se refere ao aquecimento global, com a degradação da qualidade do ar que respiramos e o comprometimento da saúde da população. Neste sentido, os rejeitos de gordura animal, gerados pelas agroindústrias, surgem como uma alternativa para a produção de biodiesel. Apesar de ser uma matéria-prima em abundância, principalmente na região sul do Brasil, a sua utilização ainda não está difundida, pois depende de mais estudos para obtenção de melhores resultados de rendimento e qualidade do biodiesel e também da viabilidade econômica da produção em escala industrial feita pelo próprio frigorífico. Este trabalho apresenta uma otimização do processo de produção do biodiesel etílico com catálise básica a partir de gordura abdominal de frangos, onde os dados foram tratados através do software DCCR do Statistica®. Foram avaliadas três variáveis (razão gordura:etanol, concentração de catalisador NaOH e temperatura) e o rendimento das reações foi estimado pela concentração em éster de gordura de frangos. Obteve-se uma conversão em éster de 98,2%, quando utilizado as seguintes condições: razão gordura:etanol de 1:6, concentração de catalisador NaOH de 1,75%, e temperatura de 50 °C. O biodiesel obtido nestas condições está de acordo com as normas da Resolução ANP 07/2008, quanto às características avaliadas neste trabalho que foram densidade, viscosidade e ponto de entupimento de filtro a frio.

PALAVRAS-CHAVES: Biodiesel, gordura abdominal de frangos, catálise básica, transesterificação.

ABSTRACT

In recent years it has been discussed of energy matrices in substitution the fossil fuels, coupled with this comes the concern about environmental issues, particularly with regard to global warming, the degradation of the quality of air breathed and the commitment the general health of the human population. From these concerns, the waste generated from animal fat by agribusinesses emerges as an alternative for the production of biodiesel. Despite being a raw material in abundance, especially in southern Brazil, its use is not yet widespread, as the science currently requires further studies to obtain better yield, improved biodiesel quality, and also a better understanding of the economic viability of production on an industrial scale by agribusiness. This work presents an optimization of the production process of ethanol and biodiesel via base catalysis of abdominal fat of chickens, using DCCR Statistica® software. Three variables were evaluated (ratio fat:ethanol, NaOH catalyst concentration and a temperature) as a function of conversion into ester chicken fat. What was obtained was a conversion 98.2% when used with the following conditions: ratio fat: ethanol 1:6, NaOH catalyst concentration of 1.75% and a temperature of 50 ° C. The biodiesel obtained under these conditions is consistent with the standards of ANP Resolution 07/2008, concerning the characteristics that were evaluated in this study density, viscosity and filter plugging cold point.

KEYWORDS: Biodiesel, abdominal fat of chickens, base catalysis, transesterification.

FIGURAS

Figura 1 – Produção de biodiesel no Brasil.....	30
Figura 2 - Demanda de biodiesel no Brasil nos próximos anos.....	31
Figura 3 - Energias renováveis – Participação de fontes primárias no Brasil em 2007 e no Mundo em 2005.....	33
Figura 4 - Maiores Produtores de Biodiesel no Brasil.....	34
Figura 5 - Maiores Produtores de Biodiesel no Brasil.....	35
Figura 6 – Produção Mundial de Carne de Frangos em 2011.....	38
Figura 7 – Produção Brasileira de Carne de Frangos de 2000 a 2011.....	39
Figura 8 – Processo de transesterificação para a obtenção do biodiesel.....	43
Figura 9 – Conversão em uma reação progressiva de transesterificação, indicando as concentrações relativas do óleo (triacilgliceróis), di- e monoacilgliceróis intermediários, bem como os ésteres metílicos produzidos.....	44
Figura 10 – Processo de transesterificação via catálise básica.....	47
Figura 11 – Matéria-prima gordura abdominal de frango.....	53
Figura 12 – Gordura abdominal líquida e o sebo residual após o processo de separação.....	54
Figura 13 – Amostras de biodiesel obtido ao final das reações.....	57
Figura 14 – Gráfico de Pareto avaliando os efeitos das variáveis: Relação mássica Gordura/Álcool, concentração de catalisador e temperatura.....	68
Figura 15 – Superfície de resposta para a concentração de éster no biodiesel em função da concentração do catalisador e da temperatura da reação para razão mássica de gordura/álcool.....	70
Figura 16 – Superfície de resposta para a concentração de éster no biodiesel em função da concentração do catalisador e da temperatura da reação.....	71
Figura 17 – Superfície de resposta para a concentração de éster no biodiesel em função da relação gordura/álcool e da concentração de catalisador.....	74

Figura 18 – Superfície de resposta para a concentração de éster no biodiesel em função da relação gordura/álcool e da concentração de catalisador.....	75
Figura 19 – Superfície de Resposta para a a concentração de éster no biodiesel em função da relação gordura/álcool e temperatura da reação.....	76
Figura 20 – Superfície de Resposta para a concentração de éster no biodiesel em função da relação gordura/álcool e temperatura da reação.....	77

TABELAS

Tabela 1: Padrões de Qualidade do Biodiesel – Fonte ANP (2009).	37
Tabela 2 – Composição percentual dos ácidos graxos presentes na gordura de galinhas domésticas.....	41
Tabela 3 - Valores reais e codificados das variáveis do planejamento de experimentos.....	58
Tabela 4: Propriedades da matéria-prima gordura abdominal de frango.....	63
Tabela 5: Testes preliminares realizados.....	65
Tabela 6 – Variáveis estabelecidas para o planejamento experimental com os pontos axiais.....	66
Tabela 7: Concentração de éster no biodiesel obtida a partir do planejamento de experimentos adicionado os pontos axiais, para o tempo de 20 minutos.....	67
Tabela 8: Análise de variância para a concentração de éster no biodiesel de gordura abdominal de frangos.....	69
Tabela 9 – Propriedades físico-químicas do biodiesel.....	78
Tabela 10: Massa específica do biodiesel obtido de diferentes origens.....	79
Tabela 11: Viscosidade cinemática do biodiesel obtido de diferentes origens.....	80
Tabela 12: Comparação do ponto de entupimento de filtro a frio de diferentes biodiesel.....	82

LISTA DE SIMBOLOS

EBB	European Biodiesel Board
ANP	Agência Nacional do Petróleo
PNPB	Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel
USDA	Departamento de Agricultura dos estados Unidos
ΣA	Área total de picos entre os padrões C14 e C24:1.
Aei	Área correspondente ao pico do padrão interno, C17:0.
Cei	Concentração, em mg/mL, da solução de padrão interno, C17:0.
Vei	Volume da solução de padrão interno adicionada a amostra.
W	Massa, em mg, da amostra de biodiesel.
mg	Miligrama
ml	Mililitro
CE(%)	Percentual de conversão em éster
R	Relação Gordura/Álcool
C	Concentração de catalisador
T	Temperatura

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	23
1.1 OBJETIVOS	25
1.1.1 OBJETIVOS GERAL	25
1.1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	25
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	27
2.1 BIODIESEL	27
2.2 PERSPECTIVAS DA PRODUÇÃO E USO DE BIODIESEL	29
2.3 POTENCIALIDADE DA GORDURA DE FRANGO PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL	38
2.4 PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL	42
2.4.1 Obtenção via transesterificação	42
2.4.1.1 Transesterificação básica	46
2.5 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	50
3. MATERIAIS E MÉTODOS	53
3.1 PREPARAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA	53
3.2 CARACTERIZAÇÃO DA GORDURA ABDOMINAL DE FRANGOS	54
3.2.1 Determinação da massa específica da gordura abdominal de frangos	55
3.2.2 Determinação da viscosidade cinemática	55
3.2.3 Determinação do índice de acidez	55
3.2.4 Determinação do índice de iodo	56
3.3 REAÇÃO PARA OBTENÇÃO DO BIODIESEL	56
3.4 OTIMIZAÇÃO DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL	58
3.5 QUANTIFICAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE ÉSTER NO BIODIESEL	59
3.5.1 Padrões cromatográficos empregados	59
3.5.2 Método para determinação da concentração de éster no biodiesel	59
3.6 DETERMINAÇÃO DE CARACTERÍSTICAS QUALITATIVAS DO BIODIESEL	60

3.6.1	Determinação da massa específica do biodiesel.....	60
3.6.2	Determinação da viscosidade cinemática do biodiesel.....	60
3.6.3	Determinação do Ponto de entupimento de filtro a frio do biodiesel	60
4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	63
4.1	RESULTADOS FÍSICO-QUÍMICOS DA MATÉRIA-PRIMA	63
4.3	Concentração de éster no biodiesel de gordura abdominal de frangos	65
5.2	RESULTADOS FÍSICO-QUÍMICOS PARA O BIODIESEL	78
5.	CONCLUSÕES	83
6.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	85
	REFERÊNCIAS.....	87
	ANEXOS.....	93
	ANEXO I – NORMA EUROPEIA PARA AVALIAÇÃO DA CONVERSÃO EM ÉSTER.....	93
	ANEXO II.....	105

1. INTRODUÇÃO

Desde a revolução industrial, no final do século XVIII, e principalmente nos dias atuais, os impactos das atividades humanas ao meio ambiente tornaram-se muito significativos. O aumento da população e do poder aquisitivo, principalmente nos países desenvolvidos, vem causando sérios problemas ambientais e estes crescem de forma descontrolada. Tudo isso é um grande desafio para pesquisadores do mundo todo nos dias atuais.

A gravidade dos impactos ambientais depende em grande parte da fonte de energia usada. As energias não renováveis que mais causam danos ambientais tanto locais (poluição do ar pelos automóveis) como globais (aquecimento global) são: o petróleo, o gás natural e o carvão mineral, todos utilizados em enormes quantidades e na maioria dos processos industriais. As fontes renováveis, como: a água, o sol, os ventos e a biomassa, são consideradas formas de geração de energias limpas e que, se utilizadas da forma correta, contribuem para a redução de emissões de poluentes e rejeitos industriais (RAMALHO, 2008).

O Brasil ocupa um local de destaque no desenvolvimento e uso de fontes renováveis de energia, devido a sua grande extensão territorial, clima e várias alternativas de produção. O biodiesel surge como uma das principais alternativas para substituir o óleo diesel, diminuindo os impactos ao meio ambiente (CUNHA, 2008).

Desde a emergência do movimento ambientalista e, principalmente, após a crise do petróleo da década de 1970, vem-se discutindo alternativas energéticas em substituição às de origem fóssil. Nesse sentido foi criado em 14 de novembro de 1975, pelo decreto nº 76.593, o Programa Nacional do Álcool (PROALCOOL) com o objetivo de incentivar a produção e o consumo de álcool como combustível no Brasil (ALMEIDA; CLUA, 2006).

Segundo Almeida e Clua (2006), na mesma corrente de política pública do PROALCOOL, foi planejada a inserção do biodiesel na matriz energética brasileira em 2004. Sendo este, um combustível com características físico-químicas semelhantes ao diesel do petróleo, que pode ser produzido a partir de óleos e gorduras vegetais ou animais, *in natura* ou residuais.

Considera-se biodiesel o combustível obtido de biomassa renovável que possa substituir parcial ou totalmente o óleo diesel de

origem fóssil em motores ciclo diesel, automotivos e estacionários. Esta definição é relevante para evitar a discriminação de qualquer rota tecnológica para a obtenção desse combustível de fonte vegetal ou animal, o que permite incluir, além do próprio óleo *in natura*, o obtido por transesterificação etílica ou metílica, por craqueamento, ou ainda por transformação de gases obtidos de biomassa em líquidos (CÂMARA, 2006).

Atualmente, a matéria-prima graxa mais utilizada na produção de biodiesel no Brasil é a soja. A inclusão de outras matérias-primas, oriundas de diferentes culturas nesse setor, é importante e visa diminuir a dependência em uma única oleaginosa, além de poder atribuir características interessantes ao produto e incentivar o desenvolvimento da agricultura familiar (CESAR; BATALHA, 2010).

Associado a estes aspectos, observamos que nos últimos anos a produção de carne de frango tem aumentado expressivamente, e como consequência tem sido gerada uma maior quantidade de resíduos industriais provenientes do processamento das aves. Estes resíduos agroindustriais são ricos em diversos nutrientes que podem ser utilizados "*in natura*", mas também podem ser aplicadas técnicas de processamento a fim de proporcionar transformações desejadas sobre as características químicas e físicas, tendo em vista um melhor aproveitamento e menor custo no tratamento destes.

Segundo dados da UBABEF (2010), a região oeste de Santa Catarina é uma das regiões do país com maior número de frigoríficos de aves por ser uma região detentora de um dos melhores climas brasileiros. Em virtude do grande número de frigoríficos a região enfrenta muitos problemas ambientais, pelo elevado volume de resíduos gerados no processamento das aves. Uma alternativa para reduzir estes impactos ambientais é a utilização de um dos principais rejeitos, a gordura de frango para a produção de biodiesel.

Segundo pesquisas realizadas por vários autores (MORAIS, 2008; CUNHA, 2008), o Brasil possui um grande potencial para a utilização de biomassa como fonte de energia, o que favorece a realização de experiências com fontes alternativas de matéria-prima para fabricação do biodiesel. Como é o caso da gordura residual de frango, um produto geralmente desperdiçado que pode ser reaproveitado, reduzindo assim, os custos finais no processo de produção.

Atualmente a gordura residual de frango costuma ser utilizada como um coproduto para a produção de ração a partir do aproveitamento das partes não comerciais do frango abatido (vísceras, sangue, pele e

outras partes rejeitadas). Somente abatedouros que tem interesse em produzir ração de frangos se preocupam em aproveitar estas partes não comerciais que constituem um resíduo orgânico de alto impacto ambiental.

Em alguns frigoríficos a gordura que se incorpora ao efluente é retirada através do processo de flotação, sendo destinado como combustível para queima em caldeira própria. Porém, poucos são os frigoríficos que dispõem deste equipamento para queima deste combustível, os que não possuem enfrentam dificuldade para dar destino a este rejeito.

O aproveitamento desta gordura para produção de biodiesel surge como uma alternativa viável, pois além de agregar valor ao rejeito, reduz os custos com o tratamento de efluentes. Associado a este fatores, poucos são os estudos encontrados na literatura que otimizam as condições de processo para este tipo de matéria-prima na produção de biodiesel.

Neste trabalho, foi realizado um estudo da transesterificação de gordura abdominal de frango, avaliando a influência da razão mássica gordura:etanol, da concentração de catalizador e a temperatura na produção de biodiesel via catalise básica.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

O presente trabalho tem como objetivo geral a obtenção de biodiesel a partir de gordura abdominal de frangos via transesterificação básica.

1.1.2 Objetivos Específicos

- Determinar a viabilidade técnica de obtenção de biodiesel a partir da gordura abdominal de frangos usando etanólise básica.
- Determinar a influência da razão mássica gordura:etanol, da concentração de catalisador e da temperatura, na produção de biodiesel.

- Determinar as condições ótimas de produção de biodiesel a partir da transesterificação básica de gordura abdominal de frangos e etanol.
- Determinar propriedades físico-químicas do biodiesel produzido (massa específica, viscosidade, índice de acidez, índice de iodo e ponto de entupimento de filtro a frio) nas condições ótimas de reação.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo aborda aspectos gerais referentes ao biodiesel, bem como um estado da arte sobre o tema, no Brasil e no mundo e ainda as perspectivas da evolução na utilização deste biocombustível. Também apresenta sua definição, propriedades e características e os processos de obtenção mais difundidos.

2.1 Biodiesel

Para iniciar nossos estudos, vamos definir o que é o biodiesel. O Art. 6º, inciso XXIV da Lei nº 11.097/2005 define o biodiesel como: “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 combustíveis de origem fóssil”.

Já na Resolução ANP nº 7, de 19 de março de 2008, observamos uma definição química da composição do combustível no Art. 2º, inciso I: “biodiesel – B100 – combustível composto de alquil ésteres de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de óleos vegetais ou de gorduras animais conforme a especificação contida no Regulamento Técnico, parte integrante desta Resolução.”

De maneira geral, podemos definir o biodiesel como: um combustível produzido a partir de matérias-primas de fontes renováveis, como óleos vegetais ou gorduras animais que visa substituir total ou parcialmente o diesel de petróleo, reduzindo assim a poluição gerada na queima destes combustíveis.

No Brasil, os óleos vegetais mais comumente usados são os óleos de soja, milho, mamona, girassol, amendoim, algodão, palma, entre outros. Os óleos conhecidos como essenciais, constituem uma família de óleos vegetais que não pode ser utilizada na produção de biodiesel, devido a sua constituição, uma mistura volátil. Porém, alguns óleos essenciais podem ser utilizados, in natura, na forma de mistura com óleo diesel mineral ou biodiesel. Podemos citar como exemplo desses óleos, o óleo de andiroba e o óleo da casca de laranja, entre outros (PARAÍZO; JUNIOR; PARAÍZO, 2005).

Também segundo Paraízo, Junior e Paraízo (2005), outra forma de obtenção de biodiesel é através dos óleos e gorduras de animais, já que essas substâncias possuem estruturas químicas semelhantes as dos

óleos vegetais, sendo moléculas tri glicerídicas de ácidos graxos, havendo somente pequenas diferenças entre os ácidos graxos predominantes em óleos e gorduras.

Biodiesel não é tóxico, é biodegradável, é um combustível de fonte renovável e pode ser produzido com uma ampla quantidade de matérias-primas orgânicas, incluindo resíduos de óleos vegetais, gorduras animais e plantas oleaginosas. O biodiesel tem emissões significativamente mais baixas do que o diesel derivado do petróleo quando é queimado, se usado em sua forma pura ou misturada com diesel de petróleo. Ele não contribui com o aumento dos níveis de dióxido de carbono na atmosfera, mas sim conduz para a redução do efeito estufa.

As vantagens de utilizar biodiesel em motores a diesel é que estes são líquidos de fácil transporte, com disponibilidade imediata, combustíveis renováveis, possuem maior eficiência de combustão, menor teor de enxofre e compostos aromáticos, maior número de cetanos e são combustíveis biodegradáveis. As principais desvantagens é a alta viscosidade, baixo poder energético, elevadas emissões de óxidos de nitrogênio (NOx), menor velocidade e potência do motor, deposição de fuligem nas paredes do motor, preço elevado, e maior desgaste do motor (BALAT, 2011)

Balat (2011) relata que o uso do biodiesel oferece maior segurança porque é menos inflamável que o óleo diesel oriundo do petróleo, seu ponto inflamável é a 423 K muito superior ao do diesel que é de 350 K. O biodiesel possui um número maior de cetanos (próximo a 50) que o diesel, não possui compostos aromáticos e enxofre, e contém de 10 a 11% de oxigênio em massa. O número de cetanos geralmente é utilizado para determinar a qualidade do biocombustível, especialmente a qualidade de ignição. É medida a capacidade do biocombustível se auto-inflamar quando injetado no motor.

A viscosidade é a propriedade mais importante do biodiesel, uma vez que ela afeta o funcionamento do equipamento de injeção de combustível, especialmente em baixas temperaturas quando o aumento da viscosidade afeta a fluidez do combustível. O Biodiesel tem uma viscosidade próxima à do diesel. A alta viscosidade leva a uma redução de atomização do jato de combustível e prejudica o funcionamento dos injetores de combustível.

Outros benefícios foram quantificados por Garcia (2007) para o biodiesel produzido a partir do óleo de soja. O autor aponta que, em relação ao diesel de petróleo, o biodiesel puro de soja reduz as emissões em:

- ✓ 67% de hidrocarbonetos (HC);
- ✓ 48% de monóxido de carbono (CO);
- ✓ 78% de dióxido de carbono (CO₂);
- ✓ 47% de material particulado;
- ✓ 100% de óxidos de enxofre (SO_x).

Além de combustível, o biodiesel possui outras aplicações: a de lubrificante, podendo ser usado como óleo de limpeza para peças e máquinas, servir como solvente de tintas e adesivos químicos, ou ainda, no funcionamento de aquecedores, lanternas e fornos. O seu produto secundário da produção é a glicerina, que pode ser utilizada na indústria de cosméticos na forma de sabonetes, cremes, xampus, hidratantes e produtos de limpeza, dentre outros.

A produção de biodiesel é muito recente e pesquisas da área tecnológica

mostram a relevância que vem ganhando todos os dias, por causa do aumento do preço do petróleo e das vantagens ao meio ambiente. O sucesso da introdução e comercialização de biodiesel em muitos países do mundo tem sido acompanhada pelo desenvolvimento de normas para garantir alta qualidade do produto e a confiança do usuário. Algumas normas internacionais são ASTM D6751 (ASTM = American Society for Testing and Materials) normas da Europa EN 14214, que foi desenvolvida a partir de normas previamente existentes em cada um dos países europeus.

2.2 Perspectivas da produção e uso de biodiesel

O início da utilização de óleos, gorduras e seus derivados, foi realizada no final do século XIX, quando o engenheiro alemão Rudolph Diesel desenvolveu o primeiro motor a diesel do mundo, abastecido com óleo vegetal feito a partir de amendoim. Estes foram substituídos por diesel de petróleo por razões da época.

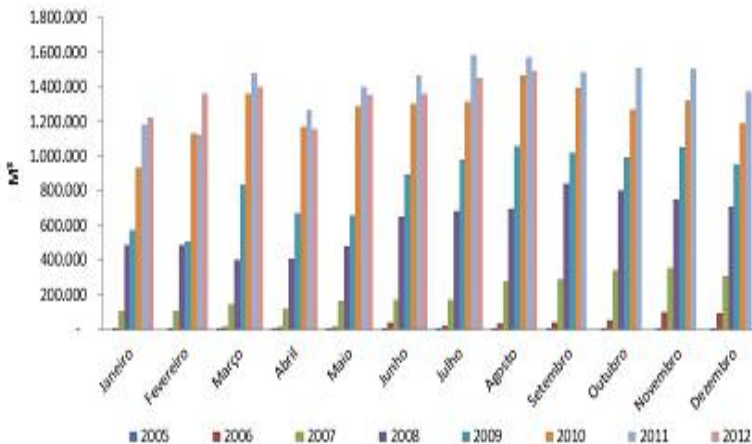
Cita-se como um marco na história dos biocombustíveis líquidos a data de 31 de agosto de 1937, data que foi realizado o depósito da patente do pesquisador belga Charles George Chavanne, "*Procède de transformation d'huiles végétales em vue de leur utilisation comme carburants*", visando à transformação de um óleo vegetal em monoésteres metílicos e etílicos de ácidos graxos (SUAREZ; MENEGUETHI, 2007)

No contexto atual de combate às causas dos problemas ambientais, o biodiesel se encaixa perfeitamente na categoria de combustíveis limpos, por ser gerado a partir de fontes renováveis, e principalmente por reduzir as emissões de gases de efeito estufa. Por estes requisitos, o biodiesel ajuda o Brasil a manter em níveis elevados a participação de fontes limpas na sua matriz energética.

A produção e a comercialização de biodiesel no Brasil estão em sua fase embrionária, visto que as bases produtivas, comerciais, logísticas e legislativas estão sendo organizadas.

Atualmente, existem 66 unidades produtoras de biodiesel autorizadas pela ANP para operação no Brasil, correspondendo a uma capacidade total autorizada de 16.216,47 m³/dia. Destas 66 plantas, 57 possuem autorização para comercialização do biodiesel produzido, correspondendo a 15.341,94 m³/dia. Há ainda 4 novas unidades produtoras de biodiesel autorizadas para construção e 8 unidades produtoras de biodiesel autorizadas para ampliação de capacidade. Com a finalização das obras e posterior autorização para operação, a capacidade total autorizada poderá ser aumentada em 2.216,71 m³/dia. A Figura 1 mostra a evolução da produção de biodiesel no Brasil desde 2005.

Figura 1 – Produção de biodiesel no Brasil.



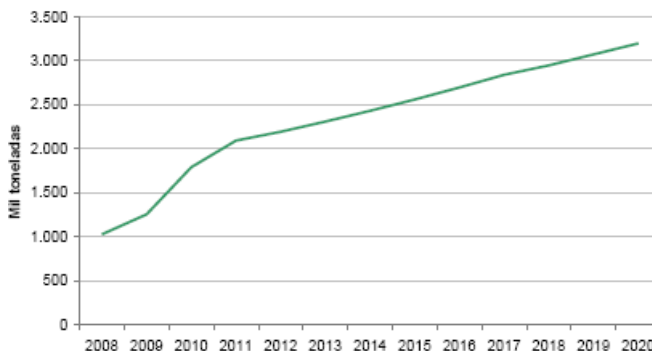
Fonte: ANP (2012).

A mistura de biodiesel no Brasil segue o determinado pela Lei nº 11.097/2005 e pela Resolução nº 2, de 27 de abril de 2009, do Conselho Nacional de Política Energética – CNPE. A primeira estabeleceu a mistura obrigatória de 2% de biodiesel no diesel convencional a partir de 2008 e 5% a partir de 2013.

Já o CNPE determinou o aumento desse percentual para 4% a partir de julho de 2009. Percentuais de mistura entre 4% e 5% são permitidos, porém são de caráter voluntário, ou seja, dependem da viabilidade econômica da operação. O percentual de 5% de biodiesel no diesel esta sendo usado desde de 2010.

A Figura 2, elaborada a partir de projeções da Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais (ABIOVE), mostra que os percentuais de mistura crescem gradativamente, de maneira a permitir que o mercado se ajuste às condições de oferta e demanda. Tem-se uma grande lacuna em volumes de biocombustíveis para ser buscada anualmente.

Figura 2 - Demanda de biodiesel no Brasil nos próximos anos.



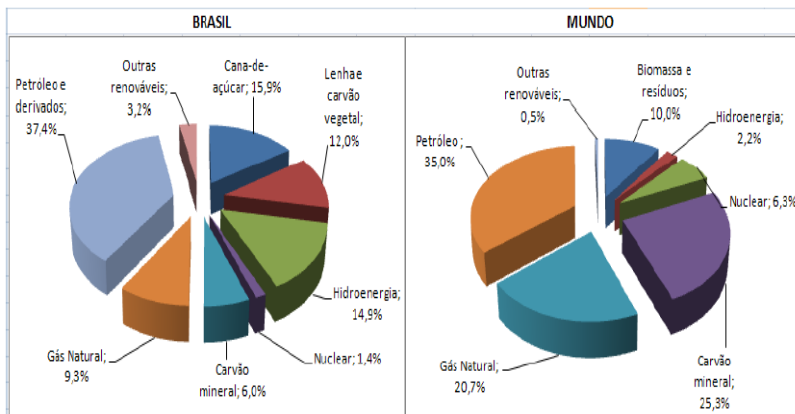
Fonte: ANP (2009)

Já em 2008, foram utilizadas em torno de 1 milhão de toneladas de biodiesel, e em 2009 foi de 1,3 milhão de toneladas. Este volume deve crescer gradualmente até atingir 3,1 milhões de toneladas em 2020. Essa produção exigirá um volume equivalente de óleos vegetais para atendê-la cuja produção nacional terá plena capacidade de atender (AMARAL, 2009).

No que diz respeito às questões relativas ao meio ambiente, o Protocolo de Kyoto (1997) foi, na verdade, o primeiro grande alerta sobre a poluição ambiental, mas os resultados não foram muito promissores, visto que o país maior poluidor do mundo (Estados Unidos) negou-se a assinar o Protocolo.

Segundo Góes, Araújo, e Marra (2010), o Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas, realizado em Paris em 2007, fez um alerta sobre o aumento da incidência de tempestades locais extremas, ondas de calor e pesadas chuvas, furacões, aumentos e decréscimos de chuvas na maioria das áreas subtropicais, incluindo o Nordeste, Centro-Oeste do Brasil e parte da Amazônia. Essas previsões estão se confirmando. A 15ª Conferência das Partes da Convenção Quadro da ONU para Mudanças Climáticas – COP 15 - realizada em Copenhague, Dinamarca e encerrada em dezembro de 2009, analistas e participantes consideraram um fiasco e não chegou às conclusões e resultados esperados com relação à diminuição da emissão de gases de efeito estufa (GEEs) nos próximos anos. Embora exista uma corrente de cientistas céticos com relação às questões relativas ao aquecimento global, hoje, a palavra de ordem é a descarbonização do mundo. A questão está sendo focada na redução de CO₂ e outros gases poluentes e na utilização cada vez maior de fontes de energias alternativas renováveis e limpas (MDL), incluindo, os biocombustíveis. E quando se fala em biocombustível, o Brasil se torna destaque pela produção de etanol e de biodiesel. Aliás, com relação ao esforço e ao compromisso que se impõe ao mundo na tarefa de minimizar a emissão de GEEs, nunca é demais lembrar que o Brasil possui uma matriz energética limpa (46% de fontes renováveis) em relação ao mundo (13% de fontes renováveis). A Figura 3 traz as matérias-primas mais utilizadas no Brasil e no mundo para a produção de energia.

Figura 3 - Energias renováveis – Participação de fontes primárias no Brasil em 2007 e no Mundo em 2005



Fontes Renováveis: 46%

Fontes Renováveis: 13%

Fontes: Ministério de Minas e Energia (2009)

Apesar de já ser produzido em grande escala, de o biodiesel se mostrar uma das principais alternativas para substituir os combustíveis fósseis e de os estudos sobre os benefícios trazidos pela utilização dos biocombustíveis estarem bem avançados, mostrando que esta é uma alternativa viável no que diz respeito aos processos de obtenção do combustível, para que o biodiesel continue a substituir os combustíveis geradores de poluição os percentuais a serem diluídos assumidos pelo governo precisam ser cumpridos e novas leis precisam ser criadas de modo a aumentar esse percentual para 100%.

O principal mercado produtor e consumidor de biodiesel em grande escala atualmente é a União Europeia, representada principalmente pelo European Biodiesel Board – EBB, sendo a Alemanha a maior produtora mundial, seguida pelos Estados Unidos, França, Argentina e Brasil. Sobre a produção de biodiesel no mundo, relatórios da EBB dão maior destaque à produção de biodiesel nos Estados Unidos e ao programa Nacional de biodiesel brasileiro, pela sua capacidade de expansão. Também é relatado, com menor destaque, novos investimentos na Malásia, Austrália, Canadá, entre outros países.

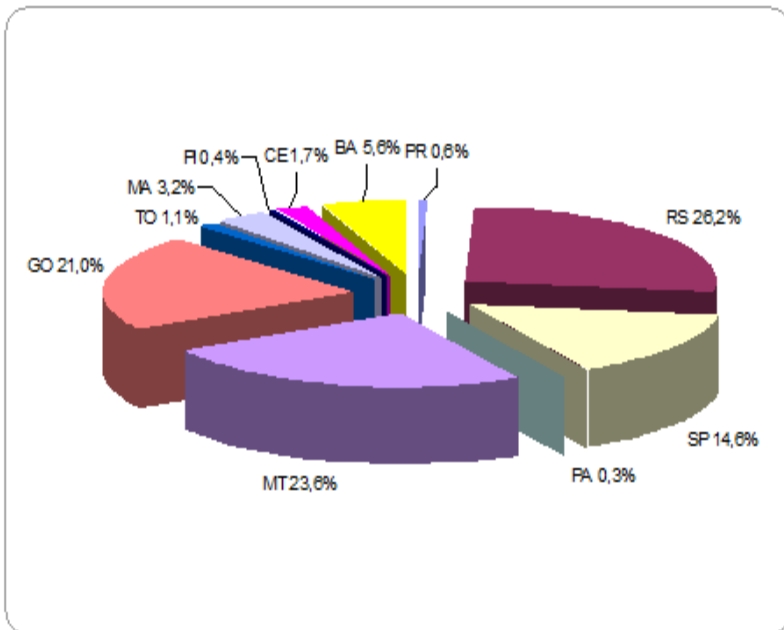
Segundo dados publicados no (BODIESELBR, 2012), o Brasil alcançou o posto de terceiro maior produtor de biodiesel do planeta com uma produção de 1,16 bilhões de litros. Os primeiros lugares continuam

sendo da Alemanha e dos Estados Unidos. É uma ótima colocação, se considerarmos que o programa brasileiro completou apenas quatro anos. Agora, se for considerado o potencial brasileiro de produção e o fato de a Argentina (país sem um programa estruturado) ter produzido mais biodiesel que o Brasil, o resultado não é tão bom.

A expansão do parque industrial tem sido considerável. Há 5 anos atrás não existia nenhuma planta de biodiesel. Hoje, de acordo com dados da Agência Nacional de Petróleo – ANP (2009), o Brasil tem 63 plantas autorizadas para operação; 45 plantas autorizadas para comercialização de B100; 19 plantas em processo de autorização e 13 plantas em processo de autorização para ampliação. A maior expansão deverá ocorrer no Sul em função da quantidade de usinas em planejamento.

A produção brasileira de biodiesel em 2008 foi de 1.164.332 m³/ano e os principais Estados produtores foram: Rio Grande do Sul, Mato Grosso e Goiás, conforme mostrado na Figura 4.

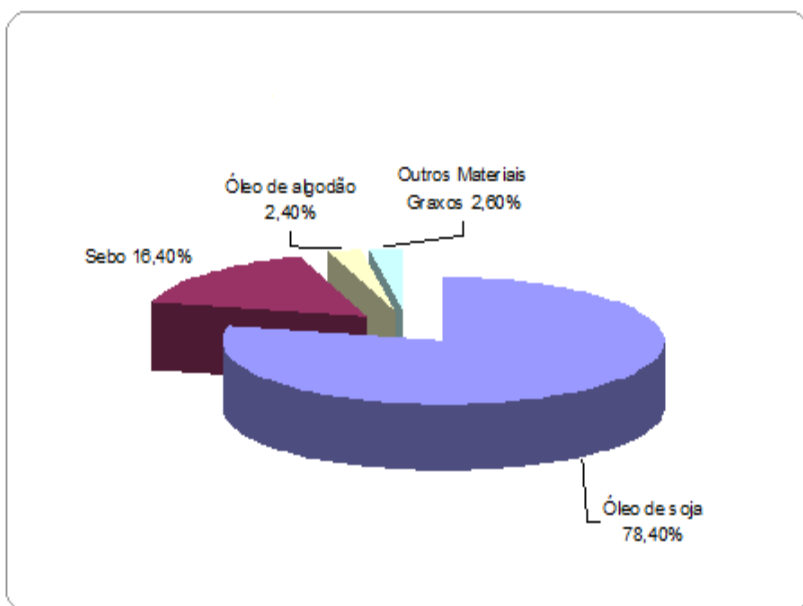
Figura 4 - Maiores Produtores de Biodiesel no Brasil



Fonte: ANP (2009)

De acordo com o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB), o país não deve privilegiar rotas tecnológicas, matérias-primas e escalas de produção agrícola e agroindustrial. No entanto, a soja ainda é a oleaginosa preponderante (Figura 5). De acordo com a ANP, em dezembro de 2008, as principais matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel foram: óleo de soja, sebo, óleo de algodão e outros materiais graxos, conforme mostrado na figura abaixo.

Figura 5 - Maiores Produtores de Biodiesel no Brasil



Fonte: ANP – 2009

A Figura 5 mostra que as matérias-primas mais difundidas na produção de biodiesel no Brasil são as oleaginosas em função de ser um dos maiores produtores mundial de grãos. As matérias-primas de origem animal ainda são pouco utilizadas, apesar da grande disponibilidade e de vários estudos mostrarem uma boa conversão. Os rejeitos de gorduras animais geralmente possuem um valor agregado muito baixo e é na maioria das vezes um subproduto das indústrias de processamento de carnes (no caso de frigoríficos) ou industrialização de produtos pré-cozidos em óleo de fritura. Isso mostra que as oportunidades de ganho e de viabilidade de produção de biodiesel são maiores quando se utiliza

gorduras animais, já que no exemplo da soja, oleaginosa mais consumida na produção de biodiesel, ela possui um valor agregado muito elevado se for vendida como grão.

O biodiesel pode ser um importante produto para exportação e para a independência energética nacional, associada à geração de emprego e renda nas regiões mais carentes do Brasil. Destaque-se que o Brasil importa, anualmente, 10% do óleo diesel consumido no país, cerca de 5,1 milhões de m³, o que representa uma despesa em nosso balanço de pagamentos de pelo menos 3 bilhões de dólares (SOUZA, 2008).

Em virtude de o país ser um dos maiores produtores de oleaginosas pela elevada extensão territorial e clima propício e também ser um dos maiores processadores de carnes, com isso um grande volume de gorduras animais é gerado, o Brasil se conseguir processar todo esse volume e convertê-lo em biodiesel, tem grande chance de ser um dos maiores exportadores do mundo.

Desde 2010 a proporção utilizada de biodiesel no diesel é 5%, com perspectivas de crescimento deste percentual para os anos seguintes. Desta forma, existe hoje uma preocupação em controlar a qualidade do biodiesel, devido seu processo natural de degradação, corrosão ou adulteração, e conseqüentemente as suas misturas ao diesel. A Tabela 1 mostra os padrões de qualidade exigidos pela legislação brasileira, legislação Europeia e pela legislação dos Estados Unidos.

Tabela 1: Padrões de Qualidade do Biodiesel – Fonte ANP (2009)

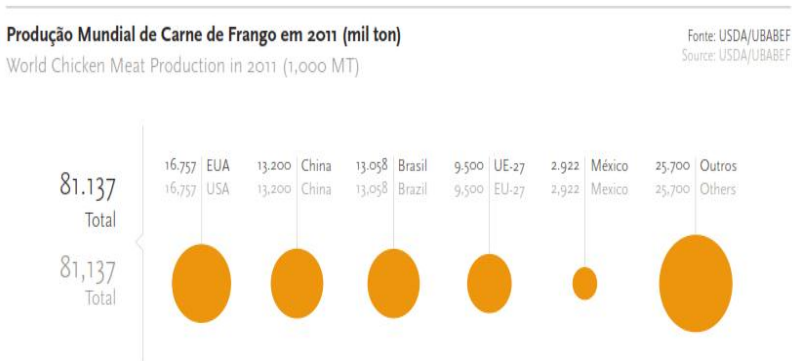
CARACTERÍSTICA	UNIDADE	Brasil (ANP 07/2008)	UE (EN 14214)	EUA (ASTM D6751)
Aspecto	-----	Límpido e isento de impurezas	-----	-----
Massa específica *	kg/m ³	850-900 a 20°C	860-900 a 15°C	-----
Viscosidade cinemática a 40°C *	mm ² /s	3,0 - 6,0	3,5 - 5,0	1,9 - 6,0
Água e sedimentos, máx.*	%volume	-----	-----	0,05
Ponto de Fulgor, mín.*	°C	100	120	130
Destilação; 90% vol. recuperados, máx.*	°C	-----	-----	360
Resíduo de carbono, máx.*	% massa	Em 100% da amostra 0,050	10% residual da destilação 0,3	Em 100% da amostra 0,05
Cinzas sulfatadas, máx.*	% massa	0,02	0,02	-----
Enxofre total, máx.*	mg/kg	50	10	15
Corrosividade ao cobre, 3h a 50 °C, máx.*	-----	1	1	3
Número de cetanos *	-----	anotar	51 (mín.)	47 (mín.)
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.*	°C	19	Por Região	-----
Ponto de fluidez (<i>pour point</i> -PP)*	°C	-----	Por Região	-----
Ponto de nuvem (<i>cloud point</i> -CP)*	°C	-----	-----	Registrar
Sódio + Potássio, máx.*	mg/kg	5	5	-----
Cálcio + magnésio, máx.*	mg/kg	5	5	-----
Fósforo, máx.	mg/kg	10	10	10
Contaminação total, máx.	mg/kg	24	24	-----
Teor de éster, mín.	%massa	96,5	96,5	-----
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,5	0,5	0,5
Glicerina livre, máx.	%massa	0,02	0,02	0,02
Glicerina total, máx.	%massa	0,25	0,25	0,24
Monoglicerídeos	%massa	anotar	0,8 (máx.)	-----
Diglicerídeos	%massa	anotar	0,2 (máx.)	-----
Triglicerídeos	%massa	anotar	0,2 (máx.)	-----
Metanol ou Etanol, máx.	%massa	0,2	0,2	-----
Índice de Iodo	g I ₂ /100g	anotar	120 (máx.)	-----
Estabilidade à oxidação a 110°C, min	h	6	6	-----
Água, máx.	mg/kg	500	500	500
Ácido Inolênico	%massa	-----	12 (máx.)	-----
Metil ésteres com mais de 4 insaturações	%massa	-----	1 (máx.)	-----

2.3 Potencialidade da gordura de frango para a produção de biodiesel

Apesar da crise internacional, o mundo produziu mais frangos em 2009 que no ano anterior. A informação é do Departamento de Agricultura dos Estados Unidos (USDA), mais importante organismo do agro negócio norte-americano. Segundo os levantamentos divulgados, a avicultura mundial produziu no período 71,715 milhões de toneladas, 280 toneladas (ou 0,39%) a mais que em 2008. Apesar de aparentemente baixo, o dado aponta um comportamento positivo, especialmente por referir-se a um período de recuperação internacional, após crise iniciada em outubro do ano anterior (UBA, 2010).

Com base nos dados publicados pela UBABEF (2012), no ano de 2011 o Brasil fechou como o terceiro maior produtor de frangos com uma produção anual de 13.058 mil toneladas, ficando atrás apenas dos Estados Unidos e da China, conforme Figura 6.

Figura 6 – Produção Mundial de Carne de Frangos em 2011



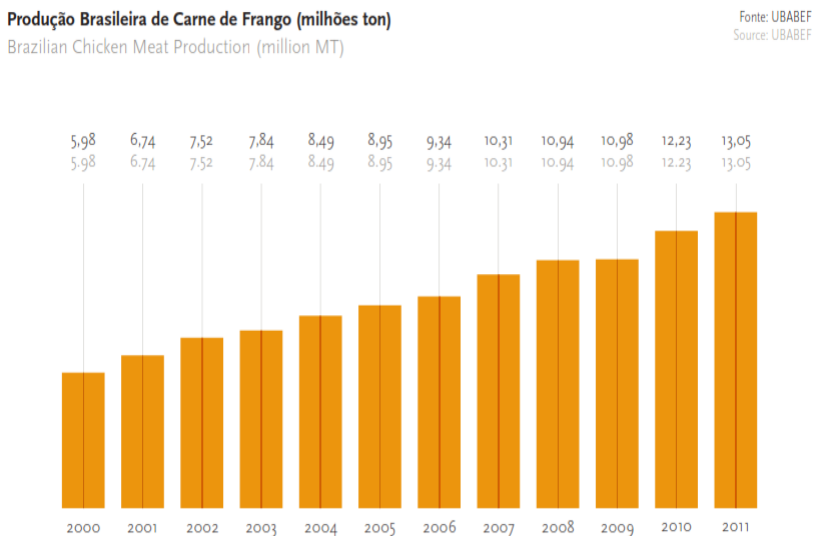
Fonte: UBABEF (2012)

Com base nos dados de produção de carne de frangos no Brasil mostrados na Figura 7, podemos perceber um aumento significativo com o passar dos anos, sendo um aumento de quase 1 milhão de toneladas de 2010 para 2011 (UBABEF, 2012).

Isso nos mostra que teremos um elevado volume da matéria-prima, gordura abdominal de frangos, disponível para a produção de biodiesel, a qual pode estar substituindo a soja que hoje é a principal matéria-prima. A gordura abdominal de frangos por ser um rejeito da

agroindústria, apresenta um custo inferior ao custo de produção da soja, que hoje um dos principais nutrientes para a alimentação animal. Com isso podemos perceber que a gordura abdominal de frangos apresenta um processo economicamente mais viável para a produção de biodiesel.

Figura 7 – Produção Brasileira de Carne de Frangos de 2000 a 2011



Fonte: UBABEF (2012)

Estes indicadores nos mostram que teremos disponível uma quantidade abundante de matéria-prima (gordura de frango) para a produção de biodiesel. As perspectivas de crescimento do setor avícola aumenta a necessidade de acelerar os estudos e o desenvolvimento tecnológico na redução dos impactos ambientais e dos custos de tratamento dos resíduos gerados no processamento de aves.

Os subprodutos comercializáveis de frigoríficos e abatedouros animais podem atingir 5 milhões de toneladas/ano. Cerca de 2 milhões de toneladas são de gorduras animais e se constituem em um grande problema ambiental, quando não processadas. A utilização da gordura (óleos de frangos, graxa suína e sebo bovino) tem possibilidade de direcionamento para a produção de biodiesel, configurando-se como uma alternativa extremamente promissora, visto que possibilita a conversão de um resíduo em uma fonte de energia renovável, além de criar novas alternativas de renda para pequenos produtores tanto pelo

surgimento de demanda por insumos (etanol), disponibilização do subproduto (glicerol - sabonetes), e pela utilização do biodiesel em motores rurais e sistemas de aquecimento de aves e suínos (CENTENARO; FURLAN; SOUZA-SOARES, 2008).

Cada vez mais o processo de seleção e cruzamentos entre raças tem se aprimorado, resultando na descaracterização das mesmas, originando linhagens específicas, com características próprias. As aves destinadas à produção de carne, conhecidas como frango de corte, têm sido selecionadas principalmente pela características de desempenho, o que proporcionou avanços na taxa de crescimento dos animais. Contudo, a seleção intensa para essas características levou também a um aumento na proporção e quantidade de gordura nessas aves, além de provocar alterações no tamanho, na forma e na função dos órgãos desses animais (GAYA, 2003).

O teor de gordura em uma carcaça de frango de corte pode ser influenciado por diversos fatores, como origem genética, idade da ave, sexo, sendo que as fêmeas apresentam uma maior quantidade de gordura que os machos. Além disso, a quantidade de gordura ainda tem uma correlação positiva com a massa viva da ave. Quanto maior é a massa das aves maior a relação de gordura na carcaça de frangos.

Estes resíduos agroindustriais (gordura de frango) são ricos em diversos nutrientes que podem ser utilizados “*in natura*” para a produção de alguns produtos industrializados como nuggets, hambúrguer, produtos emulsionados entre outros, mas também podem ser aplicadas técnicas de processamento a fim de proporcionar transformações desejadas sobre as características químicas e físicas, tendo em vista um melhor aproveitamento dos mesmos. Estes subprodutos são ricos em lipídios podendo ser utilizados em diversos produtos, porém geralmente são utilizados na elaboração de rações animais e produtos com baixo valor agregado.

A comparação da gordura de frango com outras gorduras animais como a banha e o sebo mostra que a gordura de frango em geral, apresenta grande proporção de ácidos graxos insaturados e polinsaturados. Devido ao alto grau de insaturação, esta gordura é semi-líquida a temperatura ambiente. O seu baixo ponto de fusão deve-se ao baixo conteúdo de ácidos graxos saturados (CENTENARO; FURLAN; SOUZA-SOARES, 2008).

A Tabela 2 apresenta os ácidos graxos que compõem a gordura de frangos segundo Viau e Gandemer (1991). Este autor cita que o principal depósito de gordura nas aves está localizada nas regiões

abdominal e da moela e que há menos gordura no tecido subcutâneo do pescoço e na pele.

Tabela 2 – Composição percentual dos ácidos graxos presentes na gordura de galinhas domésticas.

Ácidos Graxos	% em massa
14:0 - mirístico	1,0 - 1,5
16:0 - palmítico	21,8 - 24,1
18:0 - esteárico	4,8 - 6,2
16:1 - palmitoléico	5,0 - 6,6
18:1 - oléico	37,9 - 41,8
18:2 - linoléico	19,1 - 23,2
18:3 - linolênico	1,2 - 2,0
Outros	0,9 - 1,9

Os resíduos gordurosos provenientes da indústria do processamento de frango contêm propriedades bioquímicas vantajosas nutricionalmente e também boas propriedades tecnológicas. Uma matéria-prima que contém todas as características desejáveis na produção de biodiesel.

A substituição de combustível para motores diesel convencional com ésteres metílicos de ácidos graxos já compreende uma atividade comercial em vários países do mundo. No entanto, o uso do biodiesel não se expandiu para países em desenvolvimento, devido aos preços mais elevados do que o diesel convencional. O aumento do custo do biodiesel é principalmente devido à sua produção a partir de óleo de alta qualidade de óleos virgens. O uso de matérias-primas de baixo custo tais como resíduos de óleos de fritura, óleos não-comestíveis em um processo de catálise ácida deve contribuir para tornar o biodiesel competitivo em preço com diesel de petróleo (BHATTI et al., 2008).

Apesar de ésteres de óleos vegetais terem certas vantagens, tais como menor viscosidade, o ponto de fulgor mais baixo, pressão de vapor superior e mais fácil processamento em relação aos ésteres de ácidos graxos de origem animal, eles não são tão econômicos e viáveis devido ao seu maior custo. Além disso, muitos óleos vegetais usados na produção de biodiesel são óleos comestíveis e, portanto, são valiosos. Pela mesma razão, o uso de óleos vegetais comestíveis para a produção de biodiesel diminui a disponibilidade destes para a alimentação. No entanto, as desvantagens dos óleos animais tais como suas propriedades

físicas como alta viscosidade, alto ponto de inflamação e dificuldade de processamento podem ser eliminados realizando uma reação de transesterificação. A utilização de óleos não comestíveis é uma vantagem adicional. Por isso, a gordura abdominal de frangos se torna uma alternativa para produção de biodiesel a baixo custo.

Um estudo de otimização do processo deve ser realizado para a matéria-prima que será utilizada para a produção de biodiesel, já que poucos estudos são encontrados na literatura e todos resultam em dados insipientes. As investigações dos parâmetros do processo devem proporcionar possível redução de custo de produção do biodiesel e bons rendimentos.

2.4 Processo de produção de biodiesel

Existem na literatura vários processos utilizados na obtenção do biodiesel, o processo de transesterificação é um dos mais difundidos e utilizado nas plantas de produção existentes.

2.4.1 Obtenção via transesterificação

Das várias metodologias descritas na literatura para obtenção do biodiesel, a transesterificação de óleos vegetais é atualmente o método mais utilizado, principalmente porque as características físicas dos ésteres de ácidos graxos são muito próximas daquelas do diesel. Outro motivo é que o processo é relativamente simples e reduz a massa molecular para um terço em relação aos triacilglicerídeos, como também reduz a viscosidade e aumenta a volatilidade.

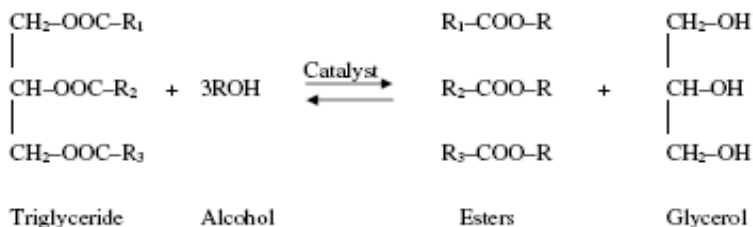
A transesterificação é um processo químico que tem por objetivo modificar a estrutura molecular do óleo vegetal, tornando-a similar à do óleo diesel e por consequência com propriedades físico-químicas iguais. Por outro lado, pode-se perceber que a grande vantagem do óleo vegetal transesterificado é a possibilidade de substituir o óleo diesel sem nenhuma alteração nas estruturas do motor (CONCEIÇÃO et al. 2005)

A reação de transesterificação pode ocorrer na presença de um catalisador ou sem a presença deste, usando álcoois com 1-8 átomos de carbono. Alguns álcoois que podem ser usados na reação de transesterificação são o metanol, etanol, propanol e butanol. Metanol e etanol são mais frequentemente usados. O etanol é preferido nas reações de transesterificação quando comparado com o metanol porque é um produto derivado da agricultura e é uma fonte renovável que prejudica bem menos o meio ambiente. Entretanto o metanol é bastante usado por

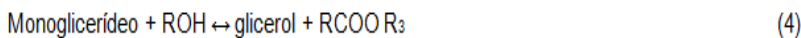
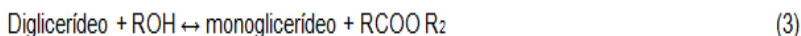
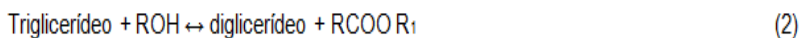
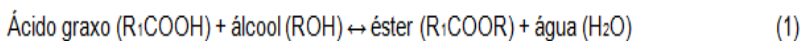
causa de seu baixo custo e de suas vantagens químicas e físicas (polar e álcool de cadeia curta) (DEMIRBAS, 2008).

A Figura 8 mostra como ocorre a reação para a obtenção do biodiesel.

Figura 8 – Processo de transesterificação para a obtenção do biodiesel



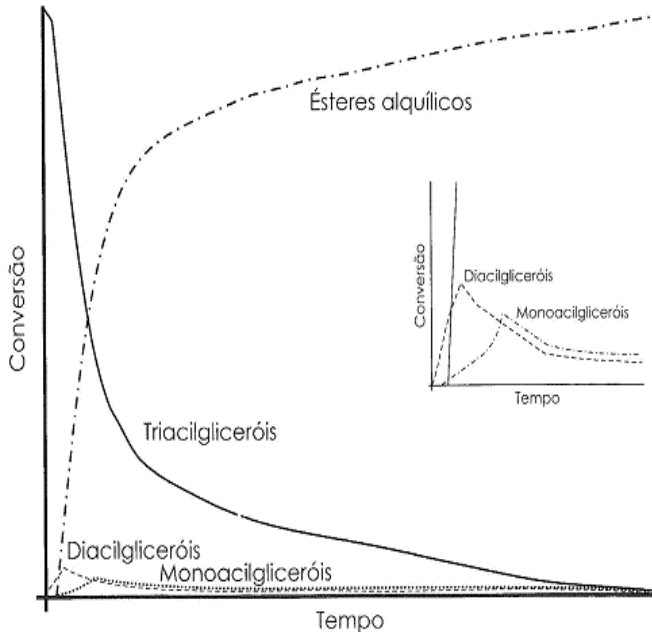
A transesterificação consiste em um número consecutivo de reações reversíveis. O triglicerídeo é convertido primeiramente em diglicerídeo, depois em monoglicerídeo para finalmente ser convertido para glicerol, sendo 1 mol de éster removido a cada etapa, conforme equações:



A transformação de éster para monoglicerídeos é a etapa que determina a taxa de reação, visto que os monoglicerídeos são os compostos intermediários mais estáveis (DEMIRBAS, 2009).

Di- e monoacilgliceróis são formados como intermediários durante a reação de transesterificação. A Figura 9 demonstra qualitativamente a relação entre conversão e tempo de reação para um processo em que di- e monoacilgliceróis estão representados como intermediários de reação. Os valores máximos atingidos para o produto e os co-produtos da reação podem variar consideravelmente de reação para reação, dependendo das condições em que ela é realizada.

Figura 9 – Conversão em uma reação progressiva de transesterificação, indicando as concentrações relativas do óleo (triacilgliceróis), di- e monoacilgliceróis intermediários, bem como os ésteres metílicos produzidos



Segundo Knotte et al. (2005), além do tipo de catalisador (alcalino ou ácido), outros parâmetros de reação que devem ser investigados na transesterificação alcalina incluem a razão molar entre o álcool e o óleo/gordura, a temperatura, o tempo de reação, o grau de refino do óleo/gordura empregado e o efeito da presença de umidade e ácidos graxos livres (AGL). Para a transesterificação proporcionar rendimentos máximos, o álcool deve ser livre de umidade e o conteúdo de AGL do óleo deve ser inferior a 0,5%. A ausência de umidade na reação de transesterificação é importante porque pode ocorrer a hidrólise dos ésteres alquílicos sintetizados a AGL.

Uma grande variedade de óleos vegetais pode ser utilizada para preparação do biodiesel. Entre os mais estudados encontram-se os óleos de soja, girassol, palma, amêndoa, babaçu, cevada e coco e a composição diversificada de seus ácidos graxos é um fator que influencia nas propriedades do biodiesel. Óleos vegetais usados também são considerados como uma fonte promissora para obtenção do

biocombustível, em função do baixo custo e por envolver reciclagem de resíduos. O produto obtido é comparável com o biodiesel obtido a partir do óleo refinado (GERIS et al., 2007).

Este procedimento pode ser realizado tanto em meio ácido como em meio básico ou utilizando enzimas. Entre os catalisadores básicos estão os hidróxidos de metais alcalinos, carbonatos e alcóxidos de metais alcalinos (metóxido de sódio, etóxido de sódio, propóxido de sódio e butóxido de sódio) (GERIS et al., 2007)

A maior parte dos trabalhos descritos na literatura emprega catalisadores básicos, tais como KOH e NaOH onde foram observados maior rendimento e seletividade. No entanto, outros catalisadores básicos não iônicos podem ser usados na transesterificação dos triacilglicerídeos, evitando a formação de subprodutos indesejáveis como os sabões, entre eles trietilamina, piperidina, guanidinas.

Segundo Geris et al. (2007), ácido sulfúrico, ácidos sulfônicos e ácido clorídrico são geralmente empregados como catalisadores ácidos.

Outros tipos de transesterificações também se encontram descritas na literatura, entre elas a transesterificação com álcoois ramificados, transesterificação *in situ*, metanólise direta empregando lipases imobilizadas em dióxido de carbono supercrítico, catálise heterogênea utilizando polímeros orgânicos incorporados com catalisadores.

A grande maioria dos processos de produção industrial do biodiesel ao redor do mundo emprega atualmente o metóxido de sódio como catalisador, embora isto exija o uso de óleos neutros, com baixo teor de ácidos graxos livres e com baixo teor de água. O metóxido de sódio é obtido comercialmente em soluções de diferentes concentrações, pronto para uso, livre de água, o que aumenta a sua eficiência e reduz drasticamente a formação de sabões e, por consequência, de emulsões indesejáveis, diferentemente do que ocorre no caso da preparação do alcóxido, empregando a soda cáustica ou a potassa cáustica como catalisadores (DABDOUB; BRONZEL; RAMPIN, 2009).

Segundo Dabdoub, Bronzel e Rampin (2009), estes dois últimos catalisadores (soda cáustica e potassa cáustica) podem ser considerados ultrapassados, uma vez que mesmo quando se utilizam óleos vegetais refinados, com baixo teor de ácidos graxos livres e baixo teor de água, pequenas quantidades de sabões ainda são formadas, promovendo o arraste de quantidades variáveis de ésteres junto com a fase glicerínica, reduzindo assim o rendimento dos ésteres na fase leve e gerando uma glicerina contendo mais contaminantes.

Esse inconveniente pode causar dificuldades de separação das fases, exigindo maiores cuidados durante o refino dos ésteres, se realizado por lavagem úmida (uso de água) e resultando no incremento de operações unitárias necessárias para “fechar o ciclo produtivo”, o qual é um requisito fundamental para alcançar a competitividade do processo industrial.

Em princípio, a transesterificação é uma reação reversível, embora durante a produção de biodiesel, a reação reversa não ocorra, ou seja, consideravelmente negligenciável porque o glicerol formado na reação não é miscível no produto, formando um sistema de duas fases.

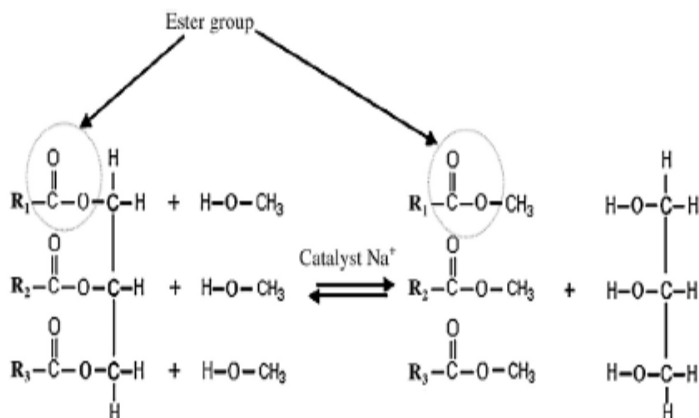
2.4.1.1 Transesterificação básica

Atualmente, a catálise homogênea tem sido o processo de obtenção de biodiesel mais utilizado, sendo na maioria das vezes produzido pela reação de transesterificação em meio alcalino. Neste processo podem ser utilizados hidróxidos de metais alcalinos e carbonatos, como precursores de espécie catalítica, e/ou alcóxidos de metais alcalinos (metóxido de sódio, etóxido de sódio, propóxido de sódio e butóxido de sódio) (CARVALHO, 2010).

Segundo Carvalho (2010), ainda existe alguns problemas que devem ser solucionados no método tradicional de produção. Os principais são a dificuldade de separação do catalisador, a pureza da glicerina e a purificação dos monoésteres obtidos, podendo prejudicar a qualidade do combustível. Geralmente, a separação do catalisador residual é realizada por meio da lavagem do biodiesel com água, o que resulta a geração de uma grande quantidade de efluente e na absorção de umidade no combustível.

O mecanismo aceito para a reação de transesterificação alcalina em meio homogêneo, empregando metanol, esta apresentado na Figura 10.

Figura 10 – Processo de transesterificação via catálise básica



A Figura 10 mostra o fluxograma do processo envolvido na produção de biodiesel via transesterificação alcalina a partir de matérias-primas contendo baixo teor de AGL. Estas incluem os óleos de soja, canola (colza) e outros tipos de óleos de fritura de boa qualidade, oriundos de restaurantes e atividades afins.

Durante a transesterificação, a glicerina que é formada deve ser removida, de modo que quando o biodiesel for queimado não ocorra a conversão em formaldeído ou acetaldeído, porque ambos representam um perigo para a saúde. A transesterificação via catálise básica é muito mais rápida que a transesterificação via catálise ácida e é mais comumente utilizada nos métodos comerciais. Outra vantagem é o fato de que os catalisadores alcalinos são menos corrosivos que os compostos ácidos, os processos industriais geralmente preferem catalisadores básicos, como alcóxidos e hidróxidos, bem como carbonato de sódio ou de potássio (HELWANI et al., 2009).

Pode-se observar que a maior parte dos trabalhos descritos na literatura empregam como catalisadores, os hidróxidos de sódio e de potássio (alcóxidos metálicos). No entanto, existem também outros catalisadores básicos, sendo estes não iônicos, que podem ser usados na transesterificação dos triacilgliceróis, evitando a formação de subprodutos como sabões. Segundo Schuchard, Sercheli e Vargas (1997), outros catalisadores que podem ser utilizados são: trietilamina, piperidina e as guanidinas

O álcool, o catalisador e o óleo são combinados em um reator e agitados por aproximadamente 1 hora a 60 °C. Após a reação, o glicerol é removido dos ésteres metílicos. Devido a baixa solubilidade do glicerol na fase éster, esta separação geralmente ocorre com rapidez e pode ser obtida em decantadores ou através do emprego de uma centrifuga. O excesso de metanol tende a se comportar como solvente e pode diminuir a eficiência da separação. No entanto, este excesso de metanol não é geralmente removido do meio, devido à possibilidade de reversão da reação de transesterificação. Água também pode ser agregada ao meio de reação depois que a transesterificação está completa para melhorar a separação do glicerol (KNOTHE et. al., 2005).

Considerando reações de transesterificação catalisadas por bases, observa-se que o rendimento diminui quando a concentração de ácidos graxos livres (AGL) é superior a 5%, devido à formação de sais de ácidos graxos no meio reacional. O teor de umidade também é um parâmetro importante para a determinação da viabilidade do processo de transesterificação de óleos vegetais. Ambos, em excesso, bem como quantidade insuficiente de catalisador, podem causar a formação de sabão. Uma alternativa a este processo é a utilização de um catalisador homogêneo ácido, como ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido clorídrico e outros (CARVALHO, 2010).

O processo de produção de biodiesel por catálise básica é mais rápido do que o processo por catálise ácida. Esta característica faz também com que o fato dos catalisadores alcalinos serem menos corrosivos que os ácidos, torna os processos de catálise básica mais atrativo do ponto de vista industrial (KNOTHE; DUNN; BAGBY, 1996).

Oliveira et al. (2005) utilizou em seu estudo de produção biodiesel a partir de óleo de soja via catálise básica utilizando etanol, diferentes tempos de reação sendo que os melhores resultados foram obtidos no tempo mais baixo utilizado de 1 hora de reação.

Moura (2008) realizou investigações experimentais para a transesterificação do sebo bovino utilizando metanol e hidróxido de potássio, como catalisador. Os ensaios foram monitorados e a máxima conversão dos triglicerídeos pode ser alcançada em um processo de uma única etapa. Rendimento em massa de biodiesel superior a 90% foram obtidos para a concentração de KOH de 1,5% e temperatura do sistema reacional inferior a 60 °C, com tempo médio de reação de 120 min.

Krause (2008) em seu trabalho obteve como resultado as melhores condições de trabalho (tempo = 30 minutos, concentração de catalisador KOH = 2% e concentração de metanol de 20%) para as quais

foram obtidos rendimento de 95 a 97% para o sebo bovino e 83,71% para o óleo de frango.

No trabalho de Lobato et al. (2012) de produção de biodiesel a partir de misturas de óleo de mamona e soja, foi verificado que a variação dos parâmetros razão da mistura de metanol:óleo, concentração de KOH, temperatura e tempo de reação, influenciou a conversão de ésteres e a qualidade do biodiesel produzido. Foram obtidas conversões acima de 95%, sendo que a maior conversão foi de 99,05% a 25 °C num tempo de reação de 20 minutos, utilizando 2% de KOH como catalisador e uma relação molar metanol:óleo de 12:1. Visando reduzir os custos de processo com relação a quantidade de metanol utilizada, sem prejudicar a conversão em ésteres, identificou-se um segundo conjunto de condições de processo, no qual foi obtido uma conversão em ésteres de 98,59%, empregando-se as mesmas condições de temperatura, tempo de reação e concentração de catalisador e uma diferente razão molar metanol:óleo (6:1).

Reineri e Ferreira (2011) utilizaram em seu trabalho de produção de biodiesel a partir de óleo oriundo de vísceras de frangos via catálise básica e utilizando etanol, tempos de reação de 30 minutos e concentração de catalisador KOH de 2%. Para estas condições foram obtidas boas conversões, na faixa de 87%.

Castro (2009) realizou um estudo sobre a produção de biodiesel a partir de óleo de fritura usado e o óleo residual de peixe via catálise básica utilizando hidróxido de sódio (NaOH) e o etanol como álcool escolhido para ser o agente transesterificante a dois níveis de variação para os parâmetros: temperatura (25 e 50 °C), tempo de reação (1 e 2 horas) e quantidade de catalisador (0,1 e 0,3 g), pode-se perceber que o tempo e a interação deste com as demais variáveis não foram estatisticamente significativos.

Segundo Barreto et al. (2010) a reação de transesterificação sofre os efeitos das variações causadas pelo tipo de álcool, pelas proporções necessárias de álcool, por diferentes catalisadores, pela quantidade de catalisador, pela agitação da mistura, pela temperatura e pelo tempo de duração da reação. Com relação aos catalisadores, a transesterificação pode ser realizada tanto em meio ácido quanto em meio básico, porém, ela ocorre de maneira mais rápida na presença de um catalisador alcalino do que na presença de um catalisador ácido em mesma quantidade, observando-se maior rendimento e seletividade, além de apresentar menores problemas relacionados à corrosão dos equipamentos. Os catalisadores mais eficientes para esse propósito são hidróxido de potássio e hidróxido de sódio.

Barreto et al. (2010) encontrou em seu estudo de produção de biodiesel a partir de óleo de mamona, conversões maiores com o catalisador NaOH do que as encontradas utilizando o catalisador KOH em diferentes concentrações, para as mesmas condições de reação de 30 °C e razão molar óleo:gordura de 1:6. Neste caso, o catalisador NaOH mostrou-se mais eficiente que o catalisador KOH.

A utilização de catalisadores básicos permite obter taxas de reação quase 4000 superiores as obtidos pela mesma quantidade de catalisadores no processo ácido. Além disso, o custo das bases fortes é bastante inferior ao das enzimas utilizadas como biocatalisadores, além de vantagens adicionais associadas à disponibilidade dos catalisadores básicos que, apesar das dificuldades de recuperação, permitem a reutilização como catalisadores sem perda de atividade. A catálise básica permite a utilização de temperaturas e pressões menores, diminuindo os custos energéticos e de instalação dos reatores. Além disso, a catálise alcalina permite o uso de menores relações molares álcool / óleo (SOUZA, 2006).

Segundo Souza (2006), para transesterificação do óleo de soja com metanol utilizando 1% NaOH como catalisador e relação molar metanol:óleo 6:1 e três diferentes temperaturas foram utilizadas, após seis minutos as conversões foram de 94, 87 e 64% para 60, 45 e 32°C, respectivamente. Com isso podemos concluir que a reação via catálise básica ocorre em tempos curtos, sendo esta uma vantagem em relação à catálise ácida ou o processo enzimático.

Segundo dados publicados pela empresa Quimesp, no Brasil, o NaOH tem um custo muito mais baixo do que o KOH, em função do maior volume de produção. No ano de 2011 foram produzidas 700 mil a 800 mil toneladas de NaOH, aproximadamente 100 vezes mais hidróxido de sódio (NaOH) é produzido anualmente que o KOH. Em comparação aos resultados de conversão publicados na literatura e pela maior disponibilidade do reagente, foi escolhido trabalhar com hidróxido de sódio como catalisador.

2.5 Planejamento experimental

Em muitos estudos, diversos são os parâmetros que podem influenciar a otimização de um processo. A tarefa de otimizar um determinado processo pode ser longa e dispendiosa se uma ferramenta adequada não for utilizada. O planejamento experimental estatístico vem sendo considerado uma ferramenta eficaz e imprescindível para o desenvolvimento de processos, principalmente quando um grande

número de variáveis está envolvido. Tal ferramenta é um conjunto de técnicas matemáticas e estatísticas, cuja aplicação permite selecionar a combinação de níveis ótimos na obtenção da melhor resposta para uma dada situação, ou seja, otimizar a resposta de um determinado processo.

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

3. MATERIAIS E MÉTODOS

O desenvolvimento da parte experimental ocorreu em parceria com os laboratórios da Universidade Comunitária da Região de Chapecó (Unochapecó) e Universidade Regional Integrada – URI Campus de Erechim (RS).

3.1 Preparação da matéria-prima

A matéria-prima utilizada para a produção de biodiesel foi a gordura abdominal de frangos, cedida pelo Frigorífico de Aves da Brasil Foods de Chapecó. Esta gordura é extraída automaticamente das carcaças de frangos após a saída do *chiller* de resfriamento. A gordura abdominal de frangos precisa ser primeiramente dissolvida, pois ela é envolta por uma membrana, conforme pode-se ver na Figura 11.

Figura 11 – Matéria-prima gordura abdominal de frango



Fonte: ZANETTI (2012)

Para a separação da gordura que está sólida, foi colocada em um Béquero e aquecida em uma chapa de aquecimento até aproximadamente 80 °C para extrair toda a gordura, restando apenas o sebo. Após esta separação a gordura foi levada para estufa por 1 h a 100 °C, para a remoção de água residual que possa estar presente. Este processo é necessário, pois as carcaças de frango passam por um *chiller* de água

para o resfriamento por um tempo de 2 h e 20 min, com isso ocorre uma absorção intramuscular de água e, conseqüentemente, também na gordura abdominal. Esta água precisa ser removida para não prejudicar o rendimento da reação de transesterificação (presença de água favorece a reação de saponificação dos ácidos graxos com o sal formando sabões). A Figura 12 mostra a gordura extraída após o aquecimento.

Figura 12 – Gordura abdominal líquida e o sebo residual após o processo de separação



Fonte: ZANETTI (2012)

Para cada 1 kg de gordura abdominal bruta (retirada das carcaças de frangos) é possível obter, em média, 630 g de gordura apropriada para a reação de transesterificação. O resíduo da remoção da gordura pode ser direcionado para a produção de farinhas de consumo animal.

3.2 Caracterização da gordura abdominal de frangos

Todas as análises de caracterização da matéria-prima foram realizadas pela CECOM – Centro de Combustíveis, Biocombustíveis, Lubrificantes e Óleos da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

3.2.1 Determinação da massa específica da gordura abdominal de frangos

O método adotado pela ANP para a determinação da massa específica a 20 °C é a ASTM D 4052 que corresponde a ABNT NBR 14065. Esta norma estabelece o ensaio para determinação da massa específica e da densidade relativa de destilados de petróleo e óleos viscosos, que podem ser manuseados normalmente como líquidos a temperaturas de ensaio. Sua aplicação limita-se a líquidos com pressão de vapor abaixo de 80 kPa e viscosidade abaixo de 15000 mm².s⁻¹, aproximadamente, à temperatura de ensaio.

3.2.2 Determinação da viscosidade cinemática

O método adotado pela ANP para a análise da viscosidade é a ASTM D 445 que corresponde a ABNT NBR 10441. Esta norma descreve um procedimento específico para a determinação da viscosidade cinemática, de produtos líquidos de petróleo, tanto transparentes quanto opacos, pela medição do tempo de escoamento de um determinado volume de líquido que flui sob a ação da força de gravidade, através de um viscosímetro capilar de vidro calibrado. A temperatura utilizada na análise foi de 40 °C.

3.2.3 Determinação do índice de acidez

Segundo Cunha (2008), o índice de acidez é uma das análises mais importantes e deve ser realizada para orientar se a matéria-prima escolhida para a produção do biodiesel pode ser utilizada. O índice de acidez nos fornece informações sobre as características do produto da reação de transesterificação. Esta análise informa o quanto há de ácidos graxos livres e, se a presença for acentuada, tal matéria-prima não pode ser utilizada em uma transesterificação básica, pois esta característica favorece a formação de sabões na reação.

O índice de acidez é definido pela quantidade de álcali, expressa em mgKOH/g de amostra que é necessário para atingir o ponto de viragem da titulação da amostra. Este ponto informa o quanto há de ácidos graxos livres, provenientes de triacilgliceróis hidrolisados na amostra original.

O índice de acidez para óleos e gorduras foi determinado pela norma ABNT NBR 14448. É aplicável à determinação de ácidos cujas constantes de dissociação em água sejam maiores do que 10⁻⁹; ácidos

extremamente fracos cujas constantes de dissociação sejam menores do que 10^{-9} não são detectados. Os sais reagem se suas constantes de hidrólise forem maiores do que 10^{-9} . O intervalo de números de ácido incluído na precisão da análise é de 0,1 mg / g de KOH a 150 mg / g de KOH (AQUINO, 2012).

3.2.4 Determinação do índice de iodo

O índice de iodo é utilizado como uma estimativa do grau de insaturação dos óleos e gorduras. Este está relacionado às reações de halogenação que parte de um princípio de que cada dupla ligação presente em ácidos graxos insaturados pode facilmente reagir com dois átomos de halogênio (cloro, bromo ou iodo, por exemplo), produzindo derivados trans-saturados. Quando é utilizado o iodo como reagente halogenado, o número de gramas de iodo absorvido por 100 gramas de lipídios é chamado de índice de iodo.

Segundo Maia (2006), quanto maior o índice de iodo, maior o número de duplas ligações (insaturações) presentes no óleo, sendo assim, há uma maior probabilidade da amostra ser considerada um óleo do que uma gordura, pois é sabido de que os óleos possuem um maior grau de insaturação do que as gorduras, o que justifica elas serem sólidas à temperatura ambiente (25 °C). O índice de iodo de uma determinada amostra é geralmente descrito como uma faixa de valor, ao invés de um número fixo, porque o grau de insaturação pode variar sazonalmente ou em função de diferentes processamentos do óleo. Esta determinação é realizada segundo a norma ISO EN 14111.

3.3 Reação para obtenção do biodiesel

Para a reação de transesterificação da gordura em biodiesel utilizou-se álcool etílico (P.A 99,5% Nuclear). O catalisador hidróxido de sódio P.A. (VETEC – Química Fina Ltda) foi primeiramente dissolvido no álcool e depois de sua completa dissolução foi adicionada a gordura. Todos os reagentes foram medidos em balança (TECNAL, modelo Mark 210) e depois agitadas a 40 rpm em agitador (Shaker Bath, modelo DST 01).

Avaliando-se os trabalhos publicados na literatura foi observado que a reação via catálise básica é uma reação rápida e que o tempo de reação não é um parâmetro que interfere na conversão desde que seja utilizado o tempo mínimo de reação. O tempo estabelecido neste

trabalho foi de 20 min, baseado nos trabalhos de Reineri e Ferreira (2011).

Após o término da reação, a mistura foi transferida para um funil de decantação e deixado pelo tempo de 12 h, com o intuito de separar as fases.

O biodiesel foi então submetido ao processo de lavagem com uma solução de 100 g de água destilada aquecida até 90 °C e adicionado 4 gotas de ácido clorídrico (VETEC Química Fina Ltda) para remover as impurezas que ficam na fase éster, como sabões, traços de catalisador, traços de álcool e glicerol livre. Em seguida, os traços de umidade e de álcool foram eliminados através de secagem com sulfato de sódio anidro P.A. (VETEC Química Fina Ltda). Após estas etapas determinou-se a concentração de éster no biodiesel. A Figura 13 apresenta amostras de biodiesel obtidas após este processo.

Figura 13 – Amostras de biodiesel obtido ao final das reações



Fonte: ZANETTI (2012)

Foram realizados testes preliminares, de forma a obter informações de concentração de éster no biodiesel, para determinação dos pontos centrais para o planejamento experimental. Para os testes preliminares investigou-se a influência das variáveis: temperatura, concentração de catalisador e a razão mássica gordura:álcool, de forma a obter a melhor combinação de parâmetros que otimize o rendimento da

reação. A partir dos dados obtidos nestes testes preliminares realizou-se o planejamento experimental.

3.4 Otimização da produção de biodiesel

O planejamento experimental estatístico foi utilizado neste estudo a fim de otimizar as condições de processo para aumentar a produtividade, e conseqüentemente, a viabilidade econômica, minimizando custos na ampliação de escala. O *software* utilizado para avaliação e validação dos dados obtidos foi o Statistica® 8.0 Statsoft Inc.

Testes preliminares, com combinações aleatórias das variáveis temperatura, concentração de catalisador (g de catalisador/g de gordura a qual foi definida em percentagem %) e razão mássica gordura:álcool, foram realizados para indicar quais as melhores condições de trabalho. Os valores escolhidos para os testes preliminares foram baseados no trabalho de Reineri e Ferreira (2011) de produção de biodiesel via catálise básica a partir óleo de vísceras de frango, e no trabalho de Bhatti et al. (2008) de produção de biodiesel a partir de gordura de frangos e carneiros. Com base nos resultados obtidos foi proposto um planejamento de experimentos DCCR 2³, com triplicata no ponto central, que compreendeu a avaliação do efeito das seguintes variáveis na concentração do éster no biodiesel: temperatura (25, 50 e 75 °C); concentração de catalisador g de cat./g de gordura (1,25%; 1,75%, 2,25%); e a razão mássica gordura:álcool (1:3, 1:6 e 1:9), conforme a Tabela 3.

Tabela 3 - Valores reais e codificados das variáveis do planejamento de experimentos

<i>Níveis</i>	<i>-1</i>	<i>0</i>	<i>+1</i>
Temperatura (°C)	25	50	75
Razão mássica gordura/álcool (g/g)	(1:3)	(1:6)	(1:9)
Concentração de catalisador (g de cat./g de gordura)	1,25%	1,75%	2,25%

3.5 Quantificação da concentração de éster no biodiesel

3.5.1 Padrões cromatográficos empregados

Para as análises cromatográficas foram utilizados padrões do etil éster do ácido nervônico (C24:1) e o etil éster do ácido mirístico (C14) e como padrão interno foi adotado o heptadecanoato de etila (C17:0), todos de procedência Sigma-Aldrich. Para o preparo das soluções foi utilizado como solvente n-heptano marca Merck (99,9%), cuja pureza segue a norma Europeia EN 14103.

3.5.2 Método para determinação da concentração de éster no biodiesel

Após a coleta da amostra de biodiesel em frascos apropriados, uma alíquota de 0,25 g da amostra foi transferida para um balão volumétrico de 10 mL. Sobre esta amostra foi adicionado 5 mL de solução de padrão interno de heptadecanoato de etila em concentração de 10 mg/mL com auxílio de uma pipeta graduada. A amostra foi agitada e uma alíquota (cerca de 1 mL) transferida para os *vials* dando sequência a análise cromatográfica.

A solução foi então injetada em triplicata em um cromatógrafo gasoso com detector de ionização de chama (CG/FID Shimadzu modelo 2010) equipado com uma coluna capilar apolar modelo RT-WAX (contendo polietileno glicol na fase estacionária), de 30 m de comprimento, diâmetro interno de 0,32 mm e com as seguintes condições cromatográficas: temperatura inicial da coluna de 150 °C, permanecendo por 1 min nesta condição, taxa de aquecimento de 80 a 10 °C/min até atingir a temperatura final da coluna de 250 °C, permanecendo por 1 minuto nesta condição. A temperatura do injetor e do detector foram estabelecidas em 250 °C. A quantidade da solução de amostra injetada foi de 1 µL.

As informações aqui reportadas sobre os preparos de soluções, bem como as condições cromatográficas, tipo de coluna e demais detalhes do procedimento para determinação da concentração de éster no biodiesel, seguem as especificações da norma europeia EN14103, segundo documento oficial publicado em 01/06/01 com número de projeto: 1999/00751, que pode ser observado no ANEXO I.

A equação (1) expressa o conteúdo de éster na amostra de biodiesel:

$$C_{\text{Éster}} = \frac{(\sum A) - A_{ei}}{A_{ei}} * \frac{C_{ei} * V_{ei}}{W} \quad (1)$$

Onde:

$C_{\text{Éster}}$ = concentração de éster no biodiesel (g/g).

$\sum A$ = área total de picos entre os padrões C14 e C24:1.

A_{ei} = área correspondente ao pico do padrão interno, C17:0.

C_{ei} = concentração da solução de padrão interno, C17:0 (10 mg/mL).

V_{ei} = volume da solução de padrão interno adicionada a amostra (5 mL).

W = massa da amostra de biodiesel (250 mg).

3.6 Determinação de características qualitativas do biodiesel

Todas as análises de caracterização do biodiesel foram realizadas pela CECOM (Centro de Combustíveis, Biocombustíveis, Lubrificantes e Óleos da Universidade Federal do Rio Grande do Sul).

3.6.1 Determinação da massa específica do biodiesel

O método adotado para a obtenção da massa específica foi o mesmo citado no item 3.2.1.

3.6.2 Determinação da viscosidade cinemática do biodiesel

O método adotado para a obtenção da viscosidade cinemática foi o mesmo citado no item 3.2.2.

3.6.3 Determinação do Ponto de entupimento de filtro a frio do biodiesel

Em baixa temperatura o biodiesel tende a solidificar-se parcialmente ou a perder sua fluidez, levando à interrupção do fluxo do combustível e entupimento do sistema de filtração, ocasionando problemas na partida do motor. o ponto de entupimento de filtro a frio (cold-filter plugging point - cfpp), determina a que temperatura o combustível perde a filtrabilidade quando resfriado. esta informação é de grande

importância para avaliar a aplicabilidade do combustível em regiões de clima frio.

1. na europa, os valores de cfpp devem ser estabelecidos por cada país em função do seu clima. no brasil, excetuando biodiesel puro de mamona, é estabelecida a determinação do ponto de entupimento de filtro a frio para o biodiesel, conforme os métodos abnt nbr 14747, en iso 116 e astm d6371. o valor máximo de 19 °c estabelecido na resolução brasileira é aplicável para as regiões sul, sudeste, centro-oeste e para o estado da bahia, devendo ser anotado para as demais regiões.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados do efeito das variáveis: temperatura, concentração de catalisador e razão mássica gordura:álcool na produção de biodiesel a partir de gordura de frangos, bem como os resultados de concentração dos testes preliminares e dos planejamentos de experimentos serão apresentados neste capítulo. Buscou-se ainda neste capítulo avaliar os resultados das análises realizadas para a caracterização da matéria-prima e os resultados das análises qualitativas do biodiesel produzido.

4.1 Resultados físico-químicos da matéria-prima

Uma vez que a transesterificação é influenciada pelas propriedades da gordura utilizada, antes de iniciar a síntese do biodiesel foram realizadas algumas análises químicas da gordura abdominal de frangos, que serão apresentados a seguir.

Foram determinados os valores da massa específica, viscosidade cinemática, índice de acidez e índice de iodo da matéria-prima gordura abdominal de frango para posterior comparação com os resultados do produto biodiesel.

A Tabela 4 apresenta os valores encontrados para a massa específica, viscosidade cinemática, índice de acidez e índice de iodo da matéria-prima, utilizada para a produção do biodiesel.

Tabela 4: Propriedades da matéria-prima gordura abdominal de frango

Análise físico-química	Resultado
Massa Específica (kg.m ⁻³) a 20°C	915,7
Viscosidade Cinemática (mm ² .s ⁻¹) a 40°C	36,849
Índice de acidez (mg KOH/g)	0,04
Índice de iodo (g de iodo/100g)	85

Os valores da massa específica e viscosidade cinemática a 40°C determinados para a gordura abdominal de frangos encontram-se dentro de valores padrões encontrados na literatura. Estes valores ficaram próximos aos encontrados no estudo de Ramalho (2008), para produção de biodiesel a partir de gordura de frangos em condições similares de reação, cujos valores obtidos foram 907 kg.m⁻³ e para a viscosidade de 36,00 mm².s⁻¹.

Tomando por base o trabalho de Moura (2008) observamos os valores de densidade e viscosidade para a gordura abdominal de frangos e de sebo bovino, ambos de origem animal. Segundo o autor, o valor para massa específica do sebo bovino é de 857 kg.m^{-3} e para a viscosidade cinemática a 40°C é de $5,67 \text{ mm}^2.\text{s}^{-1}$, com isso, observamos que a gordura abdominal de frangos tem densidade e viscosidade ligeiramente superior a da matéria-prima de sebo bovino.

Segundo Ramos (2006), pode-se afirmar que ésteres alquílicos de ácidos graxos podem ser produzidos a partir de qualquer tipo de matéria-prima oleaginosa, mas nem toda matéria-prima pode (ou deve) ser utilizada para a produção de um biodiesel que atenda às especificações internacionais. Isso porque algumas delas apresentam propriedades não ideais que são transferidas para o biocombustível e que o tornam inadequado para uso direto (B100) em motores do ciclo diesel. Segundo o autor, viscosidades muito altas são tecnicamente indesejáveis; por exemplo, o óleo de mamona é muito viscoso ($\sim 239 \text{ mm}^2.\text{s}^{-1}$) e, por consequência, produz ésteres de viscosidade ($\sim 14 \text{ mm}^2.\text{s}^{-1}$) superior aos limites estabelecidos pela especificação do motor que são de $3,0$ a $6,0 \text{ mm}^2.\text{s}^{-1}$.

O índice de acidez indica o teor de ácidos graxos livres na gordura de frango, sendo uma importante característica da gordura a ser avaliada, pois os ácidos graxos formam, em meio básico, os sais de ácidos graxos (sabão) responsáveis pela formação de emulsão durante a etapa de purificação do biodiesel e, conseqüentemente, uma redução do rendimento da reação. Já o índice de iodo nos indicará o número de duplas ligações (insaturações) presentes na gordura.

As amostras apresentaram um resultado de índice de acidez adequado, com baixa presença de ácidos graxos livres indicando que a matéria-prima pode ser utilizada para a produção do biodiesel. O valor $0,04 \text{ mg KOH/g}$ pode ser considerado baixo, sendo que a grande parte das matérias-primas apresentadas na literatura para a produção de biodiesel apresentam valores mais elevados dos que os encontrados neste estudo.

Cunha (2008) encontrou, para amostras de matérias-primas de gordura de frango, valores para índice de acidez de $0,521 \text{ mg KOH/g}$. Para sebo bovino encontrou valores de $0,627 \text{ mg KOH/g}$.

O índice de iodo, encontrado para a gordura abdominal de frangos, também atende o estabelecido na norma europeia, que determina valor máximo de $120 \text{ (g de iodo/100g)}$, sendo que o valor encontrado nesta investigação (de $85 \text{ g de iodo/100 g}$) fica dentro da

faixa determinada. A legislação brasileira não determina padrão para esta análise, mas sim, sugere tomar nota.

Segundo Gomes (2010), valores para o índice de iodo acima de 135 levam a produção de um biodiesel inaceitável para fins carburantes devido à tendência a formar depósitos de carbono. A remoção das insaturações, por exemplo, através da hidrogenação, leva a uma sensível piora na viscosidade do óleo, o que prejudica o seu escoamento em dias frios.

Ainda Gomes (2010) encontrou valores para índice de iodo em matéria-prima gordura de vísceras de frangos valores de 80 a 88 (g de iodo/100 g), o que fica muito próximo ao valor encontrado para a gordura abdominal.

4.3 Concentração de éster no biodiesel de gordura abdominal de frangos

Nesta etapa, testes preliminares foram realizados com as variáveis: temperatura, concentração de catalisador (g de cat./g de gordura) e razão mássica gordura:álcool (g/g), a fim de indicar condições de operação destes parâmetros. Os valores escolhidos para os testes aleatórios foram baseados nos trabalhos de Reineri e Ferreira (2011) de produção de biodiesel via catálise básica a partir óleo de vísceras de frango, e nos trabalhos de Bhatti et al. (2008) de produção de biodiesel a partir de gordura de frangos e carneiros. A Tabela 5 nos apresenta alguns ensaios realizados.

Tabela 5: Testes preliminares realizados

<i>Ensaio</i>	<i>Razão mássica Gordura/Álcool (g/g)</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Quantidade de catalisador (g de cat./g de gordura)</i>	<i>Concentração de éster no biodiesel (g/g)</i>
A1	1:3	25	0,50%	0,844
A2	1:6	25	1,25%	0,793
A3	1:9	75	0,50%	0,666
A4	1:3	50	1,25%	0,909
A5	1:6	50	1,75%	0,964

Dos resultados obtidos nos testes preliminares pode-se observar a maior concentração de éster no biodiesel de 0,964 (g/g) para a

temperatura de 50°C, concentração de catalisador de 1,75% e razão mássica gordura:álcool de 1:6. Com base nos valores obtidos nos ensaios preliminares foi estabelecido um planeamento experimental completo, a fim de otimizar as condições investigadas. As variáveis estudadas e os respectivos níveis foram apresentados na Tabela 3.

Os dados obtidos no planeamento experimental foram tratados estatisticamente, onde observou-se a necessidade da adição dos pontos axiais ao planeamento, uma vez que a curvatura apresentou influencia significativa, não sendo possível validar um modelo linear para a representação dos dados experimentais. Neste sentido, houve a necessidade de estabelecer os pontos axiais, adicionando-os ao planeamento experimental, os quais são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 – Variáveis estabelecidas para o planeamento experimental com os pontos axiais.

<i>Variáveis independentes</i>	<i>Níveis</i>				
	-1,68	-	0	+	+1,68
Quantidade de catalisador (g de cat./g de gordura)	0,91%	1,25%	1,75%	2,25%	2,59%
Temperatura (°C)	8	25	50	75	92
Razão mássica (álcool/gordura) (g/g)	1:0,96	1:3	1:6	1:9	1:11

Os resultados de concentração de éster no biodiesel obtidos para as variáveis investigadas, são apresentados na Tabela 7.

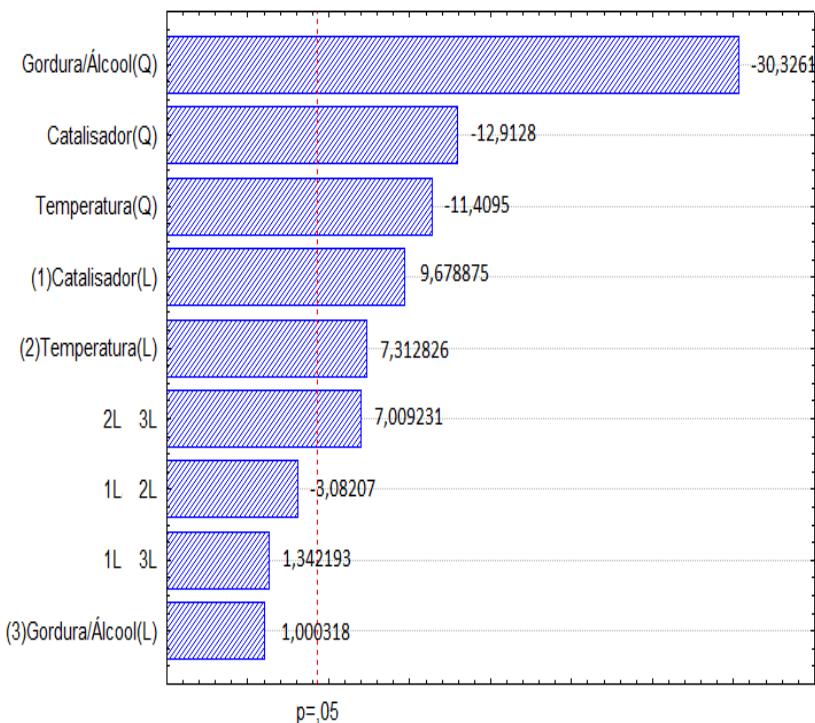
Tabela 7: Concentração de éster no biodiesel obtida a partir do planejamento de experimentos adicionado os pontos axiais, para o tempo de 20 minutos.

Ensaio	Quantidade de catalisador (g de cat./g de gordura)	Temperatura (°C)	Razão mássica (álcool/gordura) (g/g)	Concentração de éster no Biodiesel (g/g)
1	- (1,25%)	- (25)	- (1:3)	0,728
2	+ (2,25%)	- (25)	- (1:3)	0,819
3	- (1,25%)	+ (75)	- (1:3)	0,741
4	+ (2,25%)	+ (75)	- (1:3)	0,674
5	- (1,25%)	- (25)	+ (1:9)	0,677
6	+ (2,25%)	- (25)	+ (1:9)	0,699
7	- (1,25%)	+ (75)	+ (1:9)	0,735
8	+ (2,25%)	+ (75)	+ (1:9)	0,791
9	0 (1,75%)	0 (50)	0 (1:6)	0,979
10	0 (1,75%)	0 (50)	0 (1:6)	0,982
11	0 (1,75%)	0 (50)	0 (1:6)	0,956
12	-1,68 (0,91%)	0 (50)	0 (1:6)	0,711
13	+1,68 (2,59%)	0 (50)	0 (1:6)	0,953
14	0 (1,75%)	-1,60 (8)	0 (1:6)	0,741
15	0 (1,75%)	+1,68 (92)	0 (1:6)	0,959
16	0 (1,75%)	0 (50)	-1,68 (1:1)	0,590
17	0 (1,75%)	0 (50)	+1,68 (1:11)	0,657

Com o planejamento DCCR foi possível verificar a significância dos efeitos de cada um desses parâmetros e suas interações através do gráfico de Pareto, o qual mostra os valores dos efeitos estimados da variável razão mássica gordura:álcool (g/g), quantidade de catalisador (g de cat./g de gordura) e temperatura em relação à concentração de éster no biodiesel de gordura abdominal de frango, possibilitando verificar se os mesmos são estatisticamente significativos. O efeito de um determinado parâmetro é tão significativo sobre a concentração quanto mais à direita ele estiver, aqueles que estiverem atrás da linha $p > 0,05$ não são considerados estatisticamente significativos por apresentarem um grau de confiança inferior a 95%. No gráfico, também são apresentados os efeitos das interações das variáveis duas a duas.

Através do gráfico de Pareto (Figura 14) foi possível verificar que as três variáveis: razão mássica gordura/álcool, temperatura e concentração de catalisador, se mostraram estatisticamente significativas para determinação das condições ótimas para conversão de ésteres de gordura abdominal de frango. A interação entre catalisador e razão mássica gordura/álcool e catalisador e temperatura, bem como a variável linear da razão mássica gordura/álcool não foram estatisticamente significativos, por isso seus efeitos foram ignorados.

Figura 14 – Gráfico de Pareto avaliando os efeitos das variáveis: Relação mássica Gordura/Álcool, concentração de catalisador e temperatura.



Através da análise estatística verificou-se que a relação mássica gordura/álcool, a concentração de catalisador e a temperatura apresentam efeito estatisticamente significativo na faixa estudada, nenhum parâmetro foi então retirado do modelo. Com isso foi possível

obter um modelo empírico para a concentração de éster no biodiesel em função das três variáveis citadas.

O modelo matemático empírico determinado pela equação 4.1 para a concentração de ésteres etílicos foi validado pela análise de variância (ANOVA), apresentada na Tabela 8. Observa-se que o coeficiente de correlação obtido foi $R=0,929$ e o teste $F_{\text{calculado}} = 10,57$ é três vezes maior que o $F_{\text{tabelado}} = 3,22$, o que permite a validação do modelo. O modelo validado permitiu construir a superfície de resposta apresentada na Figura 15.

$$C_{\text{éster}} = 97,38 + 3,73(C_{\text{CNaOH}}) - 5,48(C_{\text{CNaOH}})^2 + 2,82(\text{Tc}) - 4,84(\text{Tc})^2 - 12,86(\text{Rc})^2 + 3,52(\text{Tc})(C_{\text{CNaOH}}) \quad (4.1)$$

onde,

$C_{\text{éster}}$ = concentração de éster no biodiesel (g/g);

Rc = variável codificada da razão mássica Gordura/Álcool (g/g);

C_{CNaOH} = variável codificada da concentração de catalisador (g de cat./g de gordura);

Tc = variável codificada da temperatura ($^{\circ}\text{C}$).

Tabela 8: Análise de variância para a concentração de éster no biodiesel de gordura abdominal de frangos

	<i>Soma dos quadrados</i>	<i>Graus de liberdade</i>	<i>Soma dos quadrados médios</i>	<i>Fcalculado</i>
Regressão	2298,97	6	383,162	10,57
Resíduo	362,377	10	36,238	
Falta de ajuste	358,330	8		
Erro puro	4,047	2		
Total	2661,351	16		

$F_{\text{tab; } 0,95; 10;6} = 3,22;$

$R=0,929$

A partir da superfície de resposta, percebe-se que o processo está otimizado, uma vez que o máximo de conversão encontra-se em torno do ponto central. A utilização da metodologia de superfície de resposta possibilitou a pesquisa de duas variáveis simultaneamente. A primeira avaliação foi realizada comparando a concentração de éster no biodiesel

em função da variação da concentração do catalisador e a variação da temperatura da reação, para a razão mássica fixa no ponto central 1:6, conforme as Figuras 15 e 16.

Figura 15 – Superfície de resposta para a concentração de éster no biodiesel em função da concentração do catalisador e da temperatura da reação para razão mássica de gordura/álcool.

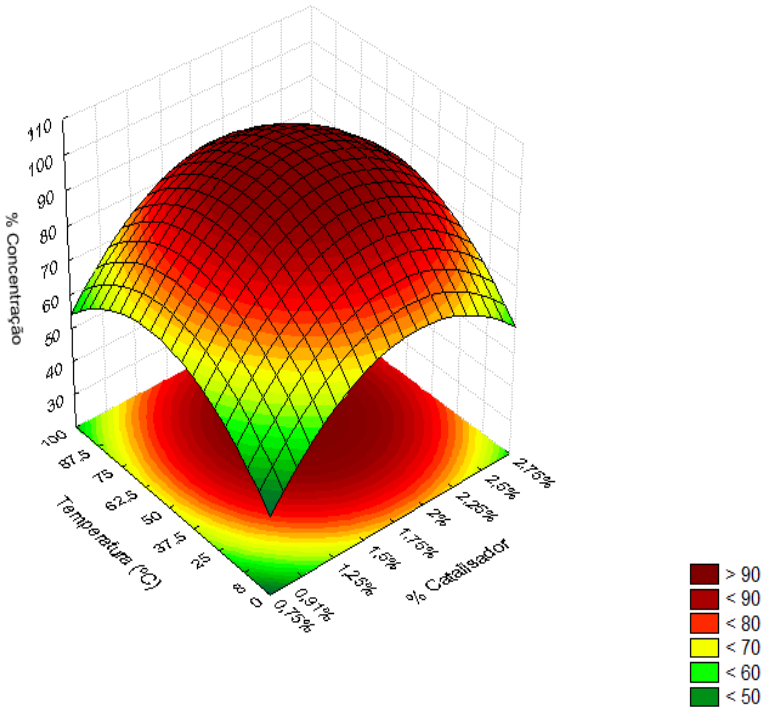
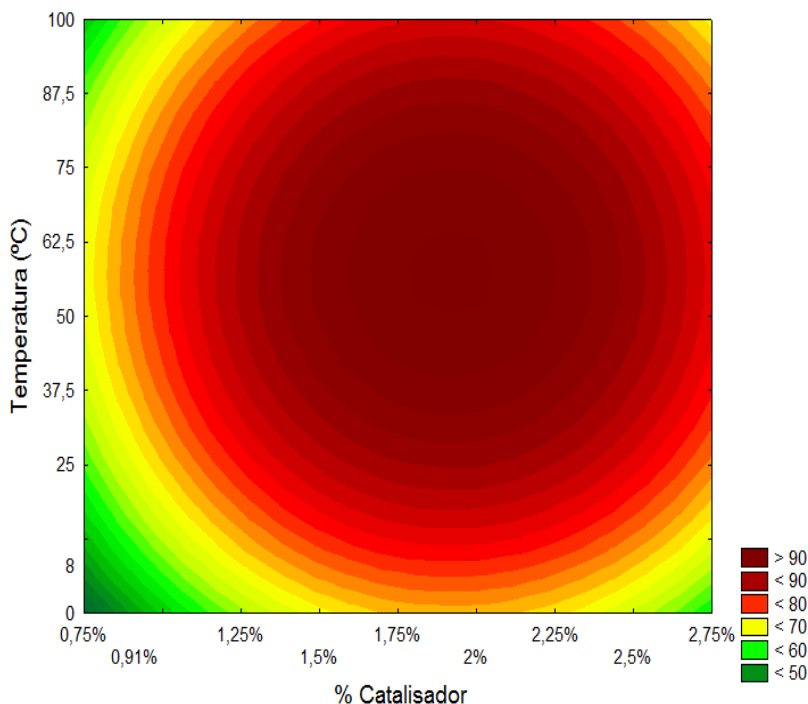


Figura 16 – Superfície de resposta para a concentração de éster no biodiesel em função da concentração do catalisador e da temperatura da reação.



Nas Figuras 15 e 16, podemos observar que as condições boas para a conversão em ésteres etílicos encontra-se em uma faixa de concentração de catalisador de 1,70% a 2,20% de NaOH e uma faixa de temperatura de 40 a 70 °C. Através desta análise, fica evidente que extremos de temperatura levam a uma diminuição na conversão, pois em baixas temperaturas a gordura abdominal de frango está em estado sólido (Ponto de fusão da gordura abdominal é de 31 °C¹) o que dificulta a reação. Concentrações elevadas de hidróxido de sódio influenciam a formação de sais de ácidos graxos (sabão), dificultando assim o processo de purificação e ocasionando perda do produto, assim como

¹ Valor do ponto de fusão para a gordura abdominal obtido por Ming, C. C.(2001).

concentrações muito baixas de catalisador são insuficientes para que a reação ocorra no tempo pré-estabelecido.

A legislação brasileira ANP 07/2008 e a norma europeia EU 14214 estabelecem o valor mínimo de concentração de éster no biodiesel de 96,5% em massa. O biodiesel de gordura abdominal de frangos, obtido nas condições da reação de concentração de catalisador de 1,90% a 2,10% de NaOH e uma faixa de temperatura de 40 a 60 °C, atende o estabelecido na legislação.

Bhatti et al. (2008) encontraram em seu trabalho de produção de biodiesel utilizando gordura de frangos via catálise básica conversões de 88,14%, para temperaturas acima de 40 °C, utilizando uma concentração de catalisador de 1,5% em massa.

Cunha et al. (2012) utilizaram como catalisador KOH em concentração de 0,96% e observaram conversões de 83,5% com temperatura de 30 °C. Neste trabalho, obteve-se a melhor conversão com valores baixos de temperatura e concentração de catalisador. Em comparação aos valores de conversões obtidos neste estudo, utilizando uma concentração um pouco maior de catalisador NaOH, em torno de 1,75%, e temperaturas na faixa de 50 °C, obteve-se conversões acima de 95%.

A investigação de Moura (2008) apontou que o efeito das interações temperatura e catalisador resultam em uma conversão de biodiesel superior a 90% quando a concentração de KOH é de 1,5% e temperatura do sistema reacional inferior a 60 °C.

Oliveira et al. (2005) encontraram para produção de biodiesel a partir de óleo vegetal de soja via catálise básica utilizando como catalisador NaOH conversões de 95,4% com concentração de 0,5% de catalisador e temperaturas mais baixas na faixa de 30 °C, já que o ponto de fusão dos óleos vegetais é menor que o ponto de fusão dos óleos animais como é o caso da gordura abdominal de frangos.

Em comparação a um estudo realizado por Cunha et al. (2012) para a produção de biodiesel a partir de gordura de frangos via catálise ácida usando ácido sulfúrico (H_2SO_4) como catalisador, foram encontrados valores de conversão de 99,01% utilizando temperaturas de 50 °C e concentração de catalisador em massa de 50% em relação a gordura. A conversão encontrada no trabalho deste autor foi ligeiramente maior em relação a este trabalho, porém concentrações em massa de

50% de catalisador H_2SO_4 inviabilizam a produção em escala industrial em função do custo elevado do catalisador.

No trabalho de Castro (2009), o qual avaliou o efeito das variáveis temperatura e concentração de catalisador sobre o rendimento do biodiesel produzido a partir de óleo de frituras via catálise básica, utilizando NaOH, este aponta que ambas as variáveis (temperatura e concentração de catalisador) apresentaram grande influência sobre o rendimento da reação. Para a temperatura, a melhor condição foi obtida para 37,5°C, e para o catalisador NaOH, a concentração de 1,5%. O mesmo pode ser observado para o rendimento do biodiesel produzido a partir do óleo de peixe, porém neste obteve-se rendimentos bons com a temperatura de 25 °C e a mesma concentração de 1,5% de catalisador NaOH.

A segunda análise das melhores faixas de conversão de ésteres foi comparando as variáveis razão gordura/álcool e a concentração de catalisador, para a temperatura do ponto central de 50 °C, a qual nos fornece a Figura 17.

Figura 17 – Superfície de resposta para a concentração de éster no biodiesel em função da relação gordura/álcool e da concentração de catalisador.

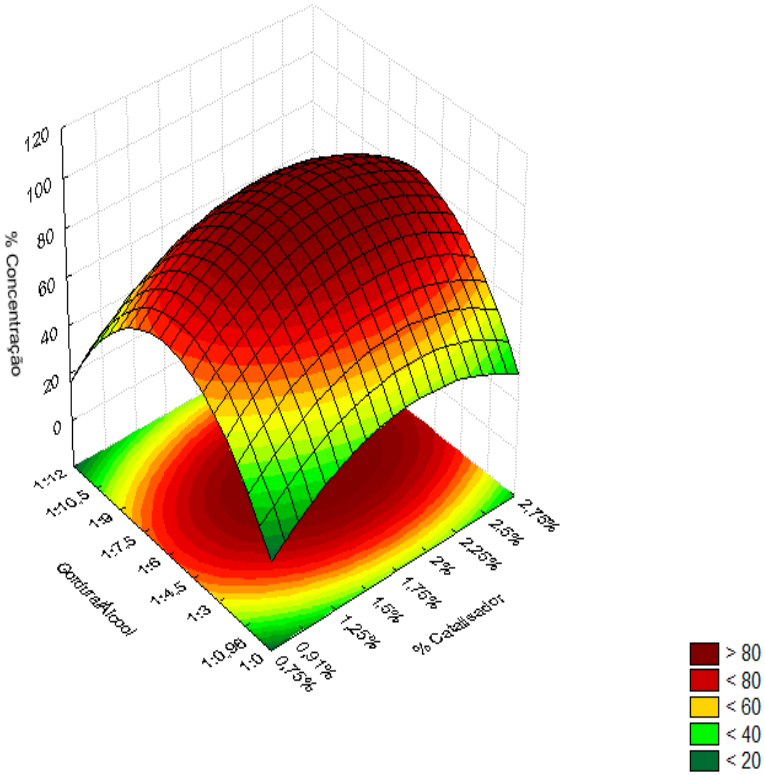
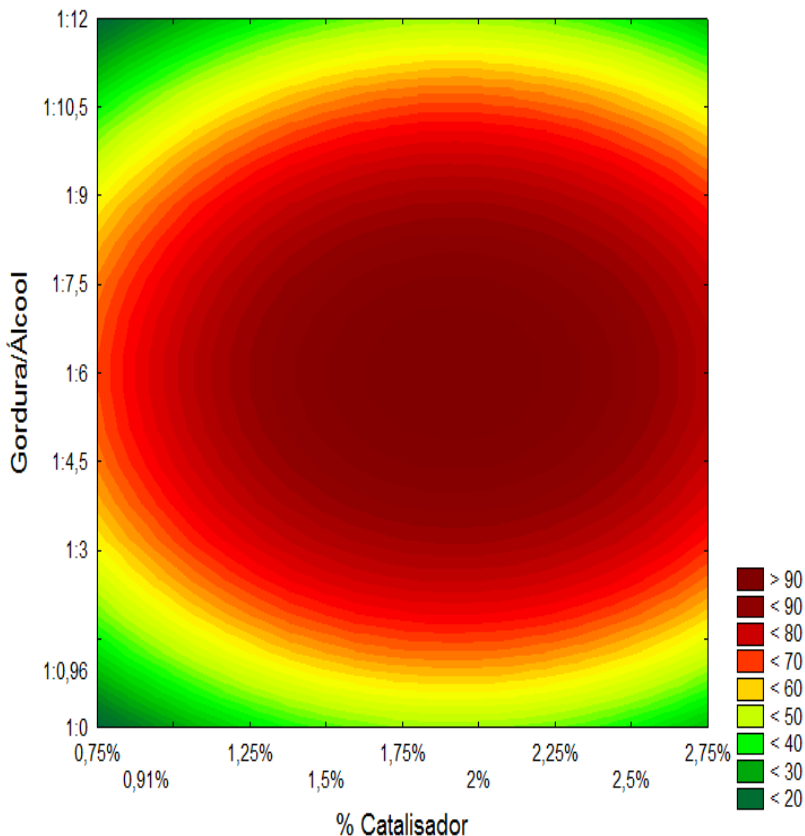


Figura 18 – Superfície de resposta para a concentração de éster no biodiesel em função da relação gordura/álcool e da concentração de catalisador.



Quando avalia-se o efeito da relação gordura/álcool percebe-se que também tem-se uma faixa de ótimo onde obtivemos as conversões acima de 96,5% preconizado na legislação que está entre 1:5 e 1:7, para concentrações de catalisador de 1,9% a 2,10%.

Estes valores também foram encontrados por Cunha et al. (2012), que encontraram conversões de 83,5%, para relação gordura:álcool de 1:7 e concentrações de catalisador KOH de 0,96%.

Oliveira, et al. (2005) encontraram em seu trabalho de produção de biodiesel via catálise básica a partir de óleo de soja conversões acima de 95% para concentrações de catalisador NaOH de 0,5% e relação óleo:álcool de 1:9.

No trabalho de Reineiri e Ferreira (2011) foram encontrados no biodiesel oriundo de gordura de vísceras de frangos via catálise básica e utilizando álcool etílico, conversões em éster de 89,2%, para concentrações de catalisador KOH de 2%.

Alptekin e Canakci (2011) estudaram a produção de biodiesel de gordura de frangos utilizando álcool metílico com diferentes tipos de catalisadores (ácidos e bases). A maior conversão em éster da gordura de frangos encontrada foi de 79% para concentração de catalisador NaOH de 1% e razão gordura álcool de 1:6. Isso mostra que o processo utilizando álcool etílico se mostrou mais eficiente em comparação aos resultados destes autores, já que foram obtidas conversões acima de 90% para concentração de catalisador NaOH de 1,5%, levemente superiores às indicadas no trabalho citado.

Avaliando-se a superfície de resposta comparando-se as variáveis relação gordura/álcool e temperatura, para a concentração de catalisador do ponto central de 1,75%, a qual nos fornece as Figuras 19 e 20.

Figura 19 – Superfície de Resposta para a a concentração de éster no biodiesel em função da relação gordura/álcool e temperatura da reação.

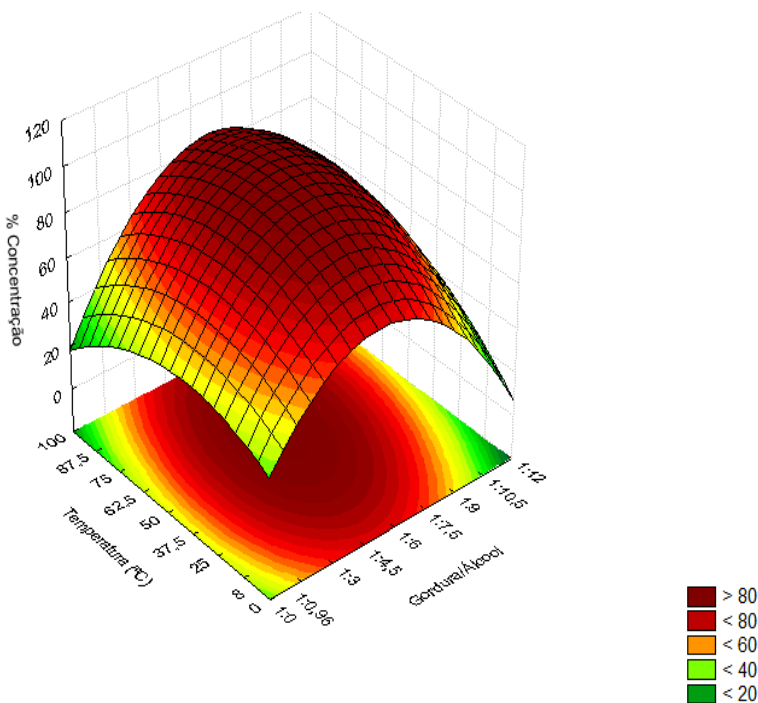
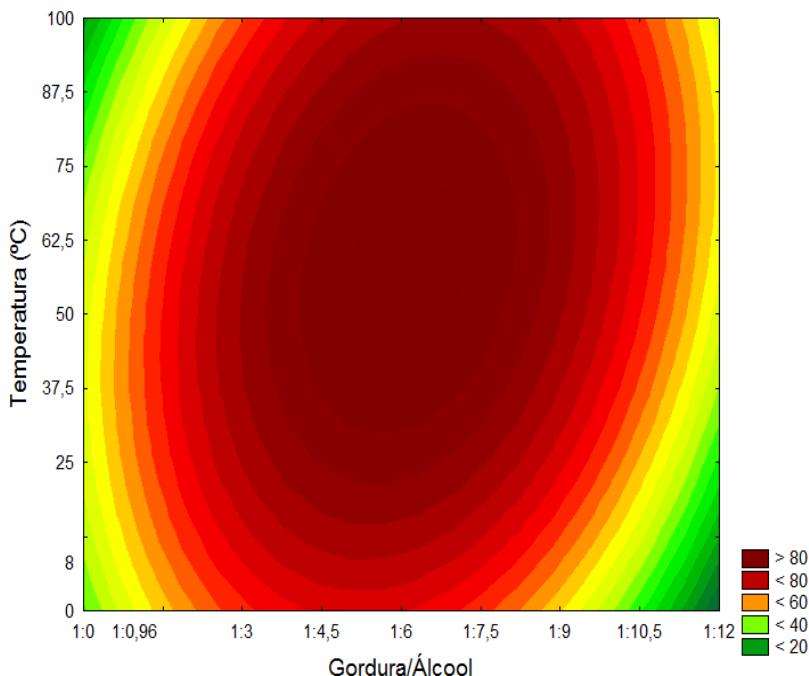


Figura 20 – Superfície de Resposta para a concentração de éster no biodiesel em função da relação gordura/álcool e temperatura da reação.



As Figuras 19 e 20 referem-se à interação da temperatura e da razão gordura:etanol, onde podemos observar que a conversão em éster de biodiesel foi acima de 96,6% para temperaturas na faixa de 45 a 70 °C e razões de gordura:etanol de 1:5 a 1:7.

Alptekin e Canakci (2011) em seu trabalho de produção de biodiesel a partir de gordura de frango utilizando álcool metílico obtiveram conversões na faixa de 80% para razão de álcool/gordura de 1:6 e temperatura de 60 °C. Estas conversões são menores que as encontradas neste trabalho para as mesmas faixas de trabalho.

Moura (2008) encontrou em seu trabalho de produção de biodiesel a partir de gordura animal (sebo bovino), utilizando catálise básica (catalisador KOH) para temperatura na faixa de 60 °C e razão gordura:metanol de 1:9, rendimentos de reação acima de 90% .

Com os dados obtidos nos experimentos realizados foi possível obter uma otimização para a reação de produção de biodiesel a partir de gordura de frangos para as variáveis: temperatura (40 a 60 °C), razão

gordura/álcool (1:5 a 1:7) e as baixas concentrações de catalisador (1,9 a 2,10%).

5.2 Resultados físico-químicos para o biodiesel

O biodiesel obtido a partir das condições otimizadas de operação que foram temperatura de 50 °C, concentração de catalisador de 1,75% de NaOH e uma razão gordura/álcool de 1:6, foi avaliado quanto a sua massa específica, viscosidade cinemática e o ponto de entupimento de filtro a frio. Os resultados encontrados serão apresentados a seguir.

Foram determinados os valores da massa específica, viscosidade cinemática e ponto de entupimento de filtro a frio do biodiesel produzido os quais são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 – Propriedades físico-químicas do biodiesel.

<i>Análise físico-química do biodiesel</i>	<i>Resultado</i>
Massa específica (kg.m ⁻³) a 20 °C	867
Viscosidade cinemática (mm ² .s ⁻¹) a 40 °C	3,911
Ponto de entupimento de filtro a frio (PEFF) (°C)	-2,0

O valor obtido para a massa específica de 867 kg.m⁻³, atende ao estabelecido na ABNT NBR 14065/ASTM D 5453, que define o limite entre 850 a 900 kg.m⁻³. Em comparação ao valor obtido para a gordura, que foi de 915,7 kg.m⁻³ teve-se uma redução da massa específica o que indica que massa específica do éster é inferior ao do óleo. O valor obtido está próximo ao valor do diesel que é de 853 kg.m⁻³.

Segundo Folquenin (2008), a massa específica do biodiesel apresenta valores ligeiramente superiores a do óleo diesel convencional, o que exerce efeito direto sobre o desempenho do motor. Por isso, essa propriedade fluidodinâmica sempre deve ser avaliada para garantir um bom funcionamento de motores a injeção por compressão (motores diesel). Como a bomba injetora alimenta o motor com volumes constantes para cada condição de operação, a variação da densidade promove alteração da massa de combustível injetada.

Como o valor obtido para a massa específica do biodiesel é próxima ao valor do diesel de petróleo pode-se garantir o bom funcionamento em motores, no que diz respeito à fluidodinâmica do

combustível, desde que a viscosidade também atenda os parâmetros estabelecidos.

Comparando o valor obtido para a massa específica do biodiesel produzido a partir de gordura abdominal de frangos, pode-se confirmar que o valor é próximo aos obtidos para biodiesel de diferentes origens, conforme Tabela 10.

Tabela 10: Massa específica do biodiesel obtido de diferentes origens.

<i>Origem</i>	<i>Densidade a 15 °C (kg.m⁻³)</i>	<i>Referências</i>
Gordura abdominal de frango	867	Neste trabalho
Soja	877	Lobo et al. (2009)
Algodão	881	Nascimento, (2007)
Babaçu	886	Nascimento, (2007)
Palma	860	Mundstein, et al. (2007)
Mamona	919	Nascimento, (2007)
Girassol	880	Alptekin e Canakci, (2008)
Canola	880	Alptekin e Canakci, (2008)
Pinhão Manso	870	Patil e Deng, (2009)
Sebo bovino	880	Morais, (2008)

A viscosidade cinemática é considerada uma das mais importantes propriedades, pois ela influencia a operação de injeção de combustível no motor, principalmente em baixas temperaturas. O aumento da viscosidade afetar a fluidez do combustível no motor.

O valor obtido para a viscosidade, de 3,911 mm².s⁻¹, atende o estabelecido na ABNT NBR 10441/ASTM D 445, que define o limite entre 3,0 e 6,0 mm².s⁻¹, o qual está dentro da faixa estabelecida ao diesel convencional.

Segundo Bajpai (2006) um fator que pode contribuir para o aumento da viscosidade do biodiesel é a contaminação por glicerina. A viscosidade cinemática é um parâmetro que afeta a atomização do combustível no momento da injeção na câmara de combustão e, em última análise, a formação de depósitos no motor. Quanto maior a

viscosidade, maior a tendência de o combustível ocasionar tais problemas.

Os triacilgliceróis, principais constituintes dos óleos vegetais, conferem a estes elevada viscosidade, além de alto grau de polimerização, dificultando sua utilização *in natura* em motores (SENA JR. et al., 2006). A viscosidade aumenta conforme o tamanho da cadeia dos ácidos graxos dos óleos e maior grau de saturação, já que configurações *cis* apresentam viscosidades inferiores à da configuração *trans*. A posição da dupla ligação e a presença de ramificação ligada aos ésteres tem pouca ou nenhuma influência.

Pode-se verificar na literatura que a viscosidade do biodiesel é levemente maior que a do diesel mineral. E é consideravelmente menor que a dos óleos ou gorduras de origem que o originaram, como pode ser comprovado pelo valor obtido da matéria-prima gordura abdominal de frangos de $36,848 \text{ mm}^2.\text{s}^{-1}$ e para o biodiesel produzido reduziu para $3,911 \text{ mm}^2.\text{s}^{-1}$. A viscosidade pode ser um parâmetro que comprova que houve a reação de transesterificação da gordura em biodiesel.

Comparando o valor obtido para a viscosidade cinemática do biodiesel produzido a partir de gordura abdominal de frangos, podemos confirmar que o valor é muito próximo aos obtidos para biodiesel de diferentes origens, conforme Tabela 11.

Tabela 11: Viscosidade cinemática do biodiesel obtido de diferentes origens

<i>Origem</i>	<i>Viscosidade Cinemática a 40 °C ($\text{mm}^2.\text{s}^{-1}$)</i>	<i>Referência</i>
Gordura abdominal de frango	3,91	Neste trabalho
Soja	3,97	Alptekin e Canakci, (2008)
Coco	3,08	Knothe, (2006)
Algodão	4,05	Alptekin e Canakci, (2008)
Milho	4,17	Alptekin e Canakci, (2008)
Sebo bovino	5,30	Morais, (2008)

Observando os dados da tabela acima, pode-se afirmar que o valor da viscosidade do biodiesel de gordura animal ficou abaixo do valor encontrado para biodiesel de sebo bovino, óleo de milho, palma, algodão e ficou muito próximo aos valores do biodiesel de soja e coco.

A análise do ponto de entupimento de filtro a frio (PEFF) também é uma das mais indicadas para avaliar a qualidade do biodiesel produzido, já que a baixas temperaturas o biodiesel tende a solidificar-se parcialmente ou a perder sua fluidez, levando à interrupção do fluxo do combustível e entupimento do sistema de filtração, ocasionando problemas na partida do motor. O PEFF indica a temperatura em que o combustível perde a filtrabilidade quando resfriado.

O valor obtido de $-2,0\text{ }^{\circ}\text{C}$ atende o estabelecido na ANP N^o 7/2008, a qual fixa o valor máximo para o PEFF de $19\text{ }^{\circ}\text{C}$. Isso indica que o biodiesel de gordura de frango irá funcionar bem em regiões de baixa temperatura, como é o caso da região Sul. Para motores operando a valores de temperatura acima de $-2,0\text{ }^{\circ}\text{C}$ tem-se um bom comportamento durante o processo de combustão, com fluxo perfeito, sem obstrução do tanque no ponto onde o combustível é injetado na câmara de combustão, já que não ocorrerá a formação de partículas suspensas, como a formação de cristais devido às baixas temperaturas.

De acordo com Menezes et al. (2006), o ponto de entupimento de biodiesel originado de gordura animal é maior que o biodiesel de origem vegetal com a soja, visto que as gorduras animais apresentam uma quantidade maior de ácidos graxos saturados, os quais demonstram uma tendência maior à solidificação em baixas temperaturas do que os ácidos graxos insaturados.

Lobô et al. (2009) escrevem que quanto maior for o tamanho da cadeia e/ou o caráter saturado das moléculas do biodiesel, mais alto serão os valores do PEFF. É de se esperar, portanto, que o biodiesel originário de gordura animal apresente valores mais elevados que o biodiesel proveniente de gordura vegetal, devido ao seu alto teor de ácidos graxos saturados.

Bhatti et al. (2008) encontraram um valor de $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ para ponto de entupimento de filtro a frio de uma amostra de biodiesel produzida a partir de gordura de frango. Na Tabela 12, é apresentada uma comparação de valores obtidos para biodiesel de diferentes matérias-primas.

Tabela 12: Comparação do ponto de entupimento de filtro a frio de diferentes biodiesel

<i>Combustível</i>	<i>PEFF (°C)</i>	<i>Referências</i>
Biodiesel de Frango	-2,0	Neste trabalho
Diesel	-2,7	Wyatt et al. (2005)
Biodiesel de soja	-3,3	Wyatt et al. (2005)
Biodiesel de sebo	19	Cunha, (2008)
Biodiesel de banha	8,3	Wyatt et al. (2005)
Biodiesel de mamona	-1,0	Wyatt et al. (2005)

Observando os valores obtidos, percebe-se que o biodiesel obtido a partir de gordura abdominal de frangos apresentou um valor adequado para está análise.

5. CONCLUSÕES

O estudo realizado apontou a potencialidade da produção de biodiesel a partir da gordura abdominal de frango. Esse processo é alternativa viável para as agroindústrias que descartam total ou parcial a gordura de frango em seus efluentes, sendo uma oportunidade para reduzir os custos com o tratamento, e também aumentar o valor agregado para a gordura de frango, melhorando com isso os índices de rendimento de frango, os quais são sempre um desafio para o processo produtivo de frigoríficos.

Verificou-se que as variáveis: razão mássica gordura/álcool, concentração de catalisador e temperatura influenciam no processo de obtenção de biodiesel, sendo que para as três variáveis, condições extremas de operação influenciam negativamente na reação.

Foi possível estabelecer um modelo matemático para a função resposta concentração em éster no biodiesel, $C_{\text{éster}}$, para as condições de reação propostas. Foram obtidas concentrações de éster no biodiesel que atendem o estabelecido na legislação, sendo que a maior concentração foi de 98,2% a temperatura de 50 °C, utilizando 1,75% de NaOH como catalisador e uma razão gordura/álcool de 1:6.

Visando a otimização do processo, foram estabelecidas faixas de trabalho onde se tem conversões acima de 96,5%. Através das superfícies de controle pode-se definir as condições de: razão gordura:álcool entre 1:5 a 1:7, temperatura entre 40 a 60 °C e concentração de catalisador entre 1,9 a 2,10%.

As amostras de biodiesel, obtidas através dos parâmetros otimizados, foram analisadas e verificou-se que as mesmas apresentaram qualidade adequada. Os resultados da caracterização físico-química da gordura de frango demonstram que essa matéria-prima apresenta potencial para a obtenção de biodiesel, sem a utilização de etapas de preparação. Todas as características avaliadas do biodiesel atendem aos valores estabelecidos na legislação vigente e sugeridas pela Agência Nacional de Petróleo (ANP).

O índice de acidez das amostras foi adequado para a produção de biodiesel via catálise básica sendo que valor encontrado de 0,04 mg KOH/g pode ser considerado baixo, já que a maioria das matérias-

primas apresentadas na literatura utilizados para a produção de biodiesel apresentam valores mais elevados, incluindo o sebo bovino.

O índice de iodo encontrado foi de 85 (g de iodo/100g) e também pode ser considerado dentro da faixa determinada pela legislação.

O valor obtido para a análise do ponto de entupimento a frio abaixo de 0 °C é um valor muito bom, principalmente para regiões frias como é o caso da região Sul. O valor de -2,0 °C ficou muito próximo ao valor estabelecido para o diesel que é de 2,7 °C.

A obtenção de um biocombustível a partir da gordura de frango coloca em evidencia essa matéria-prima por representar um adicional para a produção de biodiesel, e minimizar o consumo de oleaginosas que atualmente são utilizadas na alimentação animal (como milho e soja), e que demandam de área de cultivo para a produção.

A produção de biocombustível que atualmente é somente 15,8% do total produzido originado de gordura animal pode ser aumentada consideravelmente se o volume excedente nas unidades frigoríficas de aves for direcionado para a produção de biodiesel. Além de aumentar o valor agregado para esta matéria-prima tem-se todas as vantagens ambientais do uso do biodiesel, como redução da emissão de material particulado e enxofre e a diminuição das emissões de CO₂.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Baseado nos resultados obtidos neste trabalho, as seguintes sugestões são propostas para trabalhos futuros.

- Ampliação dos estudos da viabilidade de produção de biodiesel de gordura abdominal de frangos em processo contínuo, viabilizando a instalação e produção de biodiesel na própria planta frigorífica.
- Ampliação do estudo realizado neste trabalho para outras gorduras como, por exemplo, gordura abdominal de perus e pele de aves;
- Realizar uma caracterização mais completa das características do biodiesel de gordura abdominal de frangos.

REFERÊNCIAS

ALMEIDA, S. C. A.; CLUA, E. W. G. **Perspectivas do uso da Biomassa para geração descentralizada de energia no mercosul**, 2006.

ALPTEKIN, E.; CANAKC, M. Determination of the density and the viscositie of biodiesel-diesel fuel blends. **Renewable Energy**, v. 33, p. 2623-2630, 2008.

AMARAL, D. F. **Desmistificando o Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel – A visão da indústria brasileira de óleos vegetais**. São Paulo, 2009.

ANP. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Produção Nacional de Biodiesel Puro - B100 (barris equivalentes de petróleo)**, 2009.

ANP. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Produção Nacional de Biodiesel**, 2012.

AQUINO, I. P. **Avaliação da corrosividade do biodiesel por técnicas gravimétricas e eletroquímicas**. 2012. Tese (Doutorado). Escola Politécnica da universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química, São Paulo, 2012.

BAJPAI, D.; TYAGI, V. K.; *Oleo Sci.*[S.l.:s.n.] 2006.

BHATTI, H. N; HANIF, M. A.; QASIM, M.; , REHMAN, A.. Biodiesel production from waste tallow. **Fuel**, [S.l.], 2008.

BALAT, M. Potential alternatives to edible oils for biodiesel production – A review of current work. **Energy Conversion and Management**, [S.l.] 2011.

BARRETO, M. L. G.; SILVA, G. P. da; MORAIS, F. R.; SILVA, G. F. da. Otimização da reação de transesterificação do óleo de mamona. João Pessoa. **I Simpósio Internacional de Oleaginosas Energéticas**. João Pessoa, 2010.

CÂMARA, G. M. S. **Biodiesel Brasil – Estado Atual da Arte**. Piracicaba: ESALQ. p. 105 -121, 2006.

CARVALHO Jr. R. M. de. **Desenvolvimento e análise energética do processo de obtenção do biodiesel de microalga por metanólise *in situ***. 2010. Dissertação – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

CASTRO, B. C. S de. **Otimização das Condições da Reação de Transesterificação Caracterização dos Rejeitos dos Óleos de Fritura e de Peixe para Obtenção de Biodiesel**. 2009. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2009.

CENTENARO, G. S.; FURLAN, V. J.; SOUZA-SOARES, L. A. de. **Gordura de frango: alternativas tecnológicas e nutricionais**. Seminário: Ciências Agrárias, Londrina, v. 29, n.3, p. 619-630, jul./set. 2008

CESAR, A. S., BATALHA, M.O. Biodiesel production from castor oil in Brazil: A difficult reality. *Energ. Policy*, v. 38, n. 8, p.4031-4039, 2010.

CONCEIÇÃO, M. M. et al.. Rheological Behavior of Castor Oil Biodiesel. **Energy & Fuels**. [S.l.], 2005.

CORREIA, D. Z.. **Comportamento Reológico e Térmico de Blendas de Gomas de Cajueiro/Xantana em Suco de Caju**. EQ/UFRJ, Rio de Janeiro, 2002.

CUNHA, M. E da. **Caracterização de biodiesel produzido com gorduras binárias de sebo bovino, gordura de frango e óleo de soja**. 2008. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós Graduação em Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2008.

CUNHA JR., A.; FEDDERN, V.; PRÁ, M. C de.; HIGARASHI, M. M.; ABREU, P. G. de.; COLDEBELLA, A.. Synthesis and characterization of ethylic biodiesel from animal fat wastes. **Fuel**, [S.l.], 2012.

DEMIRBAS, A. New liquid biofuels from vegetable oils via catalytic pyrolysis. **Energy Educ Sci Technol**, [S.l.], 2008.

DEMIRBAS, A. New Progress and recent trends in biodiesel fuels. **Energy Conversion and Management**, [S.l.], 2009.

DABDOUB, M; BRONZEL, J.; RAMPIN, M. A. Biodiesel: visão crítica do status atual e perspectivas na academia e na indústria. **Quím. Nova**. vol.32 no.3. São Paulo, 2009.

FOLQUENIN, E. K. F. **Validação das análises físico-químicas exigidas pela ANP para misturas diesel-biodiesel**. 2008. Dissertação (Mestrado em Química de Materiais), Ponta Grossa: Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2008.

HELWANI, Z. et. al.. Technologies for production of biodiesel focusing on green catalytic techniques: A review. **Fuel Processing Technology**, [S.l.], 2009.

GARCIA, J.R. **O programa nacional de produção e uso de biodiesel brasileiro e a agricultura familiar na região nordeste**. 2007. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento Econômico: Área de Concentração Economia Agrícola e Agrária) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Economia, 2007.

GAYA, L. G. **Estudo genético da deposição da gordura abdominal e das características de desempenho, carcaça e composição corporal em linhagem macho de frangos de corte**. 2003. Dissertação. (Mestrado em Zootecnia) – Universidade de São Paulo, 2003.

GERIS, Regina et al. Biodiesel de soja - reação de transesterificação para aulas práticas de química orgânica. **Quím. Nova**. vol.30 no.5, São Paulo, 2007

GOES, T.; ARAÚJO, M.; MARRA, R.. Biodiesel e sua Sustentabilidade. Embrapa, [S.l.: s.n.], 2010.

GOMES, M. A. Obtenção de biodiesel a partir de resíduos gordurosos obtidos da gordura animal – vísceras de frangos. 2010. Dissertação de Mestrado. Escola de Engenharia de Lorena. Universidade de São Paulo – USP. São Paulo, 2010.

KNOTHE, G. et al. **Manual de Biodiesel**. São Paulo. Edgard Blucher. Curitiba, 2005.

KNOTHE, G., DUNN, R. O., BAGBY, M. O.; **Biodiesel: The use of vegetable Oils and their derivatives as alternative diesel fuels**, 1996.

KRAUSE, L. C. **Desenvolvimento do processo de produção de biodiesel de origem animal**. 2008. Tese de Doutorado. Programa de pós Graduação em química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 2008.

LOBATO, A. K. C. L.; *et. al.*. Otimização das condições reacionais de transesterificação para a produção de biodiesel a partir de óleos de mamona e soja. **Rio Oil & Gas Expo and Conference 2012**. Rio de Janeiro, 2012.

LOBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; CRUZ, R. S. da. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. *Quím. Nova*. 2009.

MAIA, E.L. **Material Didático Teórico – Tecnologia do Pescado I**. Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2006

MENEZES, E. W.; SILVA, R.; CATALUNÃ, R.; ORTEGA, R. J. C; **Fuel**, [S.l.: s.n.], 2006.

MING, C. C. **Caracterização, fracionamento e aproveitamento da gordura abdominal de frangos**. 2001. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Bioquímico-Farmacêutica. Área de Tecnologia de Alimentos. São Paulo, 2001.

MORAIS, M. S. A. **Biodiesel de sebo: Avaliação das propriedades e testes de consumo em motor a diesel**. 2008. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós Graduação em Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2008.

MOURA, K. R. M. **Otimização do processo de produção de biodiesel metílico do sebo bovino aplicando um delineamento composto central rotacional (DCCR) e a avaliação da estabilidade térmica**. 2008. Tese de Doutorado. Programa de Pós Graduação em Química. Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa – PB, 2008.

OLIVEIRA, D.; DI LUCCIO, M.; FACCIIO, C.; ROSA, C. D.; BENDER, J. P.; LIPKE, N.; AMROGINSKI, C.; MENONCIN, S.; OLIVEIRA, J. V. **Optimization of enzymatic production of biodiesel from castor oil in organic solvent medium.** Applied Biochemistry and Biotechnology, v. 115, p. 771-780, 2004.

OLIVEIRA, D.; DI LUCCIO, M.; FACCIIO, C.; ROSA, C. D.; BENDER, J. P.; LIPKE, N.; AMROGINSKI, C.; DARIVA, C.; OLIVEIRA, J. V. **Optimization of alkaline transesterification of soybean oil and castor oil for biodiesel production.** Applied Biochemistry and Biotechnology, v. 121-124, p. 553-559, 2005.

PARAIZO, A; EDGAR JUNIOR; PARAIZO J. Produção de Biodiesel. 2005. Trabalho acadêmico (graduação) – Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.

RAMALHO, E. F. S. M. **Biodiesel de gordura de frango: propriedade de fluxo, estabilidade térmica e oxidativa.** João Pessoa. Tese de Doutorado. Departamento de Pós Graduação em Química. Universidade da Paraíba, 2008.

RAMOS, L. P.. **A Qualidade da Matéria-Prima para a Produção de Biodiesel,** 2006.

REINERI, D.; FERREIRA, E. da S. Alcoólise de óleo oriundo de vísceras de frango. **Synergismusscientifica.** Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2011.

SCHUCHARD, U.; SERCHELI, R.; VARGAS, R. M. Transesterification of Vegetable Oils: a Review. **Jornal Brazilian a Chemical Society.** Brazil, 1997.

SENA JR., F.C.; LIMA, S.M.; FERREIRA, C.V.; PIMENTEL, M.F.; STRAGEVITCH, L. Previsão da viscosidade do biodiesel de mamona e suas misturas com ésteres de outras oleaginosas utilizando espectroscopia no infravermelho. In: CONGRESSO DA REDE BRASILEIRA DE TECNOLOGIA DO BODIESEL, 1., Brasília, 2006 **Anais...** Brasília: MCT, 2006. p. 113-117.

SOUZA, C. A. de. **Sistemas catalíticos na produção de biodiesel por meio de óleo residual**. 6º ENCONTRO DE ENERGIA NO MEIO RURAL, Campinas, 2006.

SOUZA, R de. **Biodiesel**. Secretaria da Agricultura e do abastecimento departamento de economia rural, [S.l.], 2008.

SUAREZ, P. A. Z; MENEGUETHI, S. M. P. 70º Aniversário do biodiesel em 2007: Evolução histórica e situação atual no Brasil. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 8, 2007.

UNIÃO BRASILEIRA DE AVICULTURA – UBABEF. **Relatório anual 2009**. Disponível em: <<http://www.abef.com.br>>. Acesso em: 19 de julho de 2010.

UNIÃO BRASILEIRA DE AVICULTURA – UBABEF. **Relatório anual 2010**. Disponível em: < <http://www.abef.com.br> >. Acesso em: 29 de agosto de 2011

UNIÃO BRASILEIRA DE AVICULTURA – UBABEF. **Relatório anual 2012**. Disponível em: < <http://www.abef.com.br> >. Acesso em: 20 de setembro de 2012.

VIAU, M; GANDEMER, G. Principales caractéristiques de composition de graisses de volaille. Rev. FverCorps Gras., v. 38, n. 5-6, 1991.

ANEXOS

Anexo I – Norma Europeia para Avaliação da Conversão em Éster

Anexo B – Draft for public comment

Form 26
Version 4.2 March 2000

Draft for Public Comment



Head office
389 Chiswick High Road
London W4 4AL
Telephone: 020 8996 9000
Fax: 020 8996 7400
www.bsi.org.uk

DPC no.: 01/707542DC

Date: 01/06/01

Origin: E

Latest date for receipt of comments: end of August 2001

Project no.: 1996/00751

Responsible committee: AW/11 Animal and vegetable fats and oils
Interested committees:

Draft: prEN 14103

Title: Fats and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of ester and linolenic acid methyl ester contents

**WARNING: THIS IS A DRAFT AND MUST NOT BE REGARDED OR USED AS A BRITISH STANDARD.
THIS DRAFT IS NOT CURRENT BEYOND ITS EXPIRY DATE FOR COMMENTS.**

This draft is issued to allow comments from interested parties; all comments will be given consideration prior to publication. See overleaf for information on commenting.

No copying is allowed, in any form, without prior written permission from BSI except as permitted under the Copyright, Designs and Patent Act 1988 or for circulation within a nominating organization for briefing purposes. Electronic circulation is limited to dissemination by e-mail within such an organization by committee members.

Further copies of this draft may be purchased from BSI Customer Services, at the Head Office address above, telephone 020 8996 9001, fax 020 8996 7001, e-mail orders@bsi.org.uk.

NOTE: British, International and foreign standards are also available from Customer Services.

Information on the co-operating organizations represented on the committees referenced above may be obtained from the responsible committee secretary.

Cross-references

The British Standards which implement International or European publications referred to in this draft may be found by referring to the British Standards Online Service on the BSI website under the 'International Relationships' information. This information is also available within the BSI catalogue (paper version) and the BSI Standards Electronic Catalogue (CE).

The Online Service can also be used to find information on draft standards related to International or European publications.

Responsible BSI committee Secretary: W N A King

Direct tel: 020 7 296 5511

E-mail address: Contact@bsifa.org

No. 28, 01/06/01

COPYRIGHT European Committee for Standardization

Licensed by Information Handling Services

Draft for Public Comment



Head office
389 Chiswick High Road
London W4 4AL
Telephone: 020 8996 9000
Fax: 020 8996 7400
www.bsi.org.uk

DPC no.: 01/07642DC

Date: 01/06/01

Origin: E

Latest date for receipt of comments: end of August 2001

Project no.: 1999/00751

Responsible committee: AW011 Animal and vegetable fats and oils
Interested committees:

Draft: prEN 14103

Title: Fats and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of ester and linolenic acid methyl ester contents

**WARNING: THIS IS A DRAFT AND MUST NOT BE REGARDED OR USED AS A BRITISH STANDARD.
THIS DRAFT IS NOT CURRENT BEYOND ITS EXPIRY DATE FOR COMMENTS.**

This draft is issued to allow comments from interested parties; all comments will be given consideration prior to publication. See *overleaf* for information on commenting.

No copying is allowed, in any form, without prior written permission from BSI except as permitted under the Copyright, Designs and Patent Act 1988 or for circulation within a nominating organization for briefing purposes. Electronic circulation is limited to dissemination by e-mail within such an organization by committee members.

Further copies of this draft may be purchased from BSI Customer Services, at the Head Office address above, telephone 020 8996 9001, fax 020 8996 7001, e-mail orders@bsi.org.uk.

NOTE: British, International and foreign standards are also available from Customer Services.

Information on the co-operating organizations represented on the committees referenced above may be obtained from the responsible committee secretary.

Cross-references

The British Standards which implement International or European publications referred to in this draft may be found by referring to the British Standards Online Service on the BSI website under the International Relationships information. This information is also available within the BSI catalogue (paper version) and the BSI Standards Electronic Catalogue (CD).

The Online Service can also be used to find information on draft standards related to International or European publications.

Responsible BSI committee Secretary: W N A King

Direct line: 020 7 205 5511

E-mail address: Contact@bsi.org

No. 28. 01/06/01

Table for submission of comments

Please use the attached table for submission of comments.
 A blank electronic version of this table can be downloaded from the BSI web site at
<http://www.bsi.org.uk/bsi/products/standards/development/public-comment/submit.html> or it is available from the committee secretary.

Form 35
 Version 1.4 March 2005

Draw no:	Project no.: 1999/00751	DFC no.: C17/0754ZDC
Sheet title:	Commentator:	Date:

Clause/ subclause	Paragraph/ Figure/ table	Type of comment (General/ technical/initial)	Comment (with rationale)	Proposed change
Examples: 3.1	1st definition	Editorial	Definition is ambiguous and needs clarifying.	Amend to read "... so that the mains connector to which no connection"
3.4	2nd paragraph	Technical	The use of the UV photometer as an alternative cannot be supported as serious problems have been encountered in its use in the UK, giving rise to misleadingly high results.	Delete reference to UV photometer.

BSI
 No. 26, 610801

Commenting on drafts

Introduction

This draft standard is based on European discussions in which the UK took an active part. Your comments on this draft are welcome and will assist in the preparation of the consequent British Standard. If no comments are received to the contrary, then the UK will approve this draft and implement it as a British Standard. Comment is particularly welcome on national legislative or similar deviations that may be necessary.

Even if this draft standard is not approved by the UK, if it receives the necessary support in Europe, the UK will be obliged to publish the official English Language text unchanged as a British Standard and to withdraw any conflicting standard.

UK vote

Please indicate whether you consider the UK should submit a negative (with reasons) or positive vote on this draft.

Format

The guidance given below is intended to ensure that all comments receive efficient and appropriate attention by the responsible DS1 committee. **Annotated drafts are not acceptable and will be rejected.**

Each comment shall make one point only, be clearly separated from the others and be structured as follows in clause order:

- clause/sub-clause;
- paragraph/table/figure number;
- type of comment (general, technical or editorial);
- comment (with rationale);
- proposed change.

Submission

All comments should be submitted directly to the delegated secretariat at the address below, preferably electronically via e-mail or on diskette (MS-DOS compatible, 1.44 megabytes). Comments should be compatible with Version 6.0 or Version 97 of Microsoft® Word for Windows™. If possible, otherwise comments in ASCII text format are acceptable. Any comments not submitted electronically should still adhere to the format requirements given above. NO acknowledgement will normally be sent.

Microsoft and MS-DOS are registered trademarks, and Windows is a trademark of Microsoft Corporation.

M/W N A King, FOGPA International, 20 St Dunstons Hill London EC3R 8ND

Commenting on drafts

Introduction

This draft standard is based on European discussions in which the UK took an active part. Your comments on this draft are welcome and will assist in the preparation of the consequent British Standard. If no comments are received to the contrary, then the UK will approve this draft and implement it as a British Standard. Comment is particularly welcome on national legislative or similar deviations that may be necessary.

Even if this draft standard is not approved by the UK, if it receives the necessary support in Europe, the UK will be obliged to publish the official English Language text unchanged as a British Standard and to withdraw any conflicting standard.

UK vote

Please indicate whether you consider the UK should submit a negative (with reasons) or positive vote on this draft.

Format

The guidance given below is intended to ensure that all comments receive efficient and appropriate attention by the responsible BSI committee. **Annotated drafts are not acceptable and will be rejected.**

Each comment shall make one point only, be clearly separated from the others and be structured as follows in clause order:

- clause/sub-clause;
- paragraph/sub-paragraph number;
- type of comment (general, technical or editorial);
- comment (with rationale);
- proposed change.

Submission

All comments should be submitted directly to the delegated secretariat at the address below, preferably electronically via e-mail or on diskette (MS-DOS compatible, 1.44 megabytes). Comments should be compatible with Version 6.0 or Version 97 of Microsoft® Word for Windows™, if possible; otherwise comments in ASCII text format are acceptable. Any comments not submitted electronically should still adhere to the format requirements given above. No acknowledgement will normally be sent.

Microsoft and MS-DOS are registered trademarks, and Windows is a trademark of Microsoft Corporation.

Mt W N A King, CEN/ISA International, 20 St Dunstons Hill London EC3R 8NG

Table for submission of comments

Please use this attached table for submission of comments.
 A blank electronic version of this table can be downloaded from the BSI web site at
<http://www.bsi.org.uk/bd/products/standards/development/public-comment.xhtml> or it is available from the committee secretary.

FORM 36
 Version 3.1 March 2000

Draft no.:	Project no.:	DPC no.:
Short title:	Commentator:	Date:

Clause/subclause	Paragraph/figure/table	Type of comment (technical/editorial)	Comment (with rationale)	Proposed change
Examples:				
3.1	1st definition	Editorial	Definition is ambiguous and needs clarifying.	Amend to read "... so that the mains connector to which no connection ..."
6.4	2nd paragraph	Technical	The use of the UV photometer as an alternative cannot be supported as serious problems have been encountered in its use in the UK, giving rise to misleadingly high results.	Delete reference to UV photometer.

No. 25, 01/06/01

Page 2
prEN 14103:2001

Foreword

This document has been prepared by CEN/TC 307, "Cereals, vegetable and animal fats and oils and their by products - Methods of sampling and analysis".

This document is currently submitted to the CEN Enquiry.

This document has been prepared under a mandate given to CEN by the European Commission and the European Free Trade Association, and supports essential requirements of EU Directive(s).

For relationship with EU Directive(s), see informative annex Z, which is an integral part of this document.

1 Scope

The purpose of this document is to determine the ester content of fatty acid methyl esters intended for incorporation into diesel oil. It also allows to determine the linolenic acid methyl ester content.

It allows one to verify that the ester content of vegetable oil methyl esters is greater than 98,5 % by mass (M/M).

This method is suitable for FAME which contain methyl esters between C_{14} and C_{24} .

2 Normative references

This European Standard incorporates by dated or undated reference, provisions from other publications. These normative references are cited at the appropriate places in the text and the publications are listed hereafter. For dated references, subsequent amendments to or revisions of any of these publications apply to this European Standard only when incorporated in it by amendment or revision. For undated references the latest edition of the publication referred to applies.

EN ISO 5508, *Animal and vegetable fats and oils - Analysis by gas chromatography of methyl esters of fatty acids.*

3 Principle

Determination of the percentage of methyl esters of fatty acids present in the sample by gas chromatography according to EN ISO 5508 with internal calibration (methyl heptadecanoate).

Determination of the percentage of linolenic acid methyl ester present in the sample by gas chromatography according to EN ISO 5508.

4 Glassware

- 4.1 screw-cap vials with PTFE-faced septa, 10 ml capacity.
- 4.2 Volumetric flask, 50 ml capacity.
- 4.3 Pipette, of 5 ml capacity.

5 Reagents

- 5.1 Heptane of analytical grade.
- 5.2 Methyl heptadecanoate of known purity (99 % minimum).
- 5.3 10 mg/ml methyl heptadecanoate solution : accurately weigh approximately 500 mg of methyl heptadecanoate (5.2) in a 50 ml volumetric flask (4.2) and make up to mark with heptane (5.1).

6 Apparatus

Usual laboratory apparatus and, in particular, the apparatus described in EN ISO 5508.

7 Preparation of the sample

Accurately weigh approximately 250 mg of sample in a 10 ml vial (4.1), then add 5 ml of methyl heptadecanoate solution (5.3) using a graduated pipette (4.3).

Page 4
 prEN 14103:2001

8 Chromatographic analysis

Refer to EN ISO 5506 and to Annex A which described, by way of indication, analysis conditions which may be used.

The chromatographic conditions (injected quantity, oven temperature, carrier gas pressure and split flow rate) shall be adjusted so as to correctly visualize the methyl ester peaks of the lignoceric (C_{24}) and nervonic ($C_{24:1}$) acids.

The integration shall be carried out as from the methyl myristate (C_{14}) peak up to that of the methyl ester in $C_{24:1}$ taking all the peaks into consideration, including the minor ones.

NOTE If some unknown peaks are found (other than saturated and mono-unsaturated FAMES) between the linoleic acid ($C_{18:2}$) and the nervonic acid ($C_{24:1}$), presence of fat oil in the sample can be suspected.

9 Expression of results

9.1 Determination of ester content

The ester C content, expressed in percentage (M/M), is calculated using the following formula:

$$C = \frac{\sum A_i}{A_{ST}} \times \frac{C_{ST}}{V_{ST}} \times \frac{V}{W} \times 100$$

where

$\sum A_i$ is the total peak area from the methyl ester in C_{14} to that in $C_{24:1}$;

A_{ST} is the peak area corresponding to methyl heptadecanoate;

C_{ST} is the concentration, in milligrams per millilitre, of the methyl heptadecanoate solution (5.3) being used;

V_{ST} is the volume, in millilitres, of the methyl heptadecanoate solution (5.3) being used;

W is the weight, in milligrams, of the sample.

NOTE 1 In the case of vegetable oils, the result of the calculation based on relative areas is considered to represent a percentage by mass.

NOTE 2 If the average of two determinations is higher than 100.8 % then discard the results and verify the experimental process as well as the purity of internal standard by using this method to determine the ester content of a commercial or prepared mixture.

Express the result to one decimal place.

Anexo II – Resultados das análises realizados pelo CECON/UFRGS

	Laboratório de Combustíveis Centro de Combustíveis, Biocombustíveis, Lubrificantes e Óleos Instituto de Química Universidade Federal do Rio Grande do Sul	
	Relatório de Ensaio	
Emitido em: 09/05/2012		

Dados do Solicitante				
Produto: Biodiesel				
Solicitante: MICHELI ZANETTI				
Endereço: RUA HUMBERTO DE CAMPOS, 850, BAIRRO JARDIM AMÉRICA, CHAPECÓ - SC				
Dados da Amostra				
Código de Recebimento: 038/2012		Data de recebimento no Laboratório: 26/04/2012		
Descrição da amostra: Biodiesel Gordura de Frango		Código da Amostra do Solicitante: BD GORD FRANGO		
Quantidade da amostra: aproximadamente 3L		Amostra entregue por: --		
Data de Realização dos Ensaio: 30/04 a 09/05/2012				
CARACTERÍSTICA	UNIDADE	RESULTADO	LIMITE	METODO
Massa Específica a 20° C	mg/Kg	887	850-900	ABNT NBR 14005 / ASTM D 1540
Ponto de Entupimento de Filtro a Frio	°C	-2,0	19 (7)	ABNT NBR 14747 / ASTM D 6371
Viscosidade Cinemática a 40° C	mm²/s	3,011	3,0-6,0	ABNT NBR 10441 / ASTM D 445
<p align="center">BIDIESEL B100 - Regulado pela Resolução ANP Nº 7/2008 e Regulamento Técnico ANP Nº 1/2008.</p> <p align="center">(n) As observações numeradas devem ser verificadas na Tabela de especificação da Resolução ANP Nº 07/2008.</p> <p align="center">Os resultados são restritos ao material entregue ao LABCOM. Não nos responsabilizamos, portanto, pelos procedimentos de coleta da amostra, assim como por sua procedência.</p> <p align="center">Salvo autorização específica do LABCOM, é proibido qualquer tipo de cópia ou divulgação deste documento.</p>				
 Marcos Alberto Fernandes - Químico CRQ 05201347		 Alcazarito Pires-Hagele - Químico CRQ 06201242		
Visto: Prof. Dr. Dirineo Semko Coordenador do LABCOM / CECOM - IQ / UFRGS				