

ALEXANDRE FONTES PEREIRA

ESTUDO DA TRANSESTERIFICAÇÃO DE ÓLEO DE SOJA E GORDURA SUÍNA  
COM ÓLEO FÚSEL

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

VIÇOSA  
MINAS GERAIS – BRASIL  
2011

**Ficha catalográfica preparada pela Seção de Catalogação e  
Classificação da Biblioteca Central da UFV**

T

P436e  
2011

Pereira, Alexandre Fontes, 1979-

Estudo da transesterificação de óleo de soja e gordura suína com óleo fúsel / Alexandre Fontes Pereira. – Viçosa, MG, 2011.

xi, 107f. : il. (algumas col.) ; 29cm.

Inclui anexos.

Orientador: Paulo Henrique Alves da Silva.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Viçosa.

Referências bibliográficas: f. 82-89

1. Biodiesel. 2. Esterificação. 3. Catalisadores. 4. Óleos e gorduras animais. 5. Óleos vegetais como combustível.

I. Universidade Federal de Viçosa. II. Título.




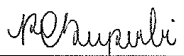
CDD 22. ed. 662.88

ALEXANDRE FONTES PEREIRA

ESTUDO DA TRANSESTERIFICAÇÃO DE ÓLEO DE SOJA E GORDURA SUÍNA  
COM ÓLEO FÚSEL

Tese apresentada à Universidade Federal  
de Viçosa, como parte das exigências do  
Programa de Pós-Graduação em Ciência e  
Tecnologia de Alimentos, para obtenção do  
título de *Doctor Scientiae*.

APROVADA: 28 de novembro de 2011.

 _____ Ronaldo Perez (Coorientador)	 _____ Marco Túlio Coelho Silva (Coorientador)
 _____ Maurício Xavier Coutrim	 _____ Rita de Cássia Superbi de Sousa

  
\_\_\_\_\_  
Pauló Henrique Alves da Silva  
(Orientador)

*A Deus pela vida, saúde e fé.*

*Aos meus pais pelo amor e grande incentivo.*

*A minha esposa Nayara pelo amor e dedicação.*

*Aos meus irmãos Vinícius, Patrícia e Cristiane pelo grande exemplo.*

*Aos meus sobrinhos Arthur, Davi e Mateus, pela alegria de viver.*

*Dedico este trabalho.*

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus, o meu verdadeiro mestre e doutor, por me dar força para lutar e não desistir de um sonho.

À Universidade Federal de Viçosa pela grande contribuição na minha formação, ensino médio (Coluni), graduação, mestrado e doutorado.

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, aos professores e funcionários, pela contribuição e amizade.

A FAPEMIG, pela bolsa muito importante para a realização desta pesquisa.

Ao professor Paulo Henrique Alves da Silva, pela orientação, oportunidade, confiança, amizade e grandes ensinamentos que me proporcionou durante toda pós-graduação.

A minha esposa Nayara Carmem Batista Fontes, pela união, amor e sentimento de paz e felicidade que me proporciona todos os dias da vida.

À minha mãe Maria Amélia Fontes Pereira, pelo seu amor, exemplo, incentivo, carinho, apoio e por todos os momentos ao meu lado.

Ao meu pai Carlos Roberto Rezende Pereira, pela sua ajuda, pelo seu amor, carinho e por todos os momentos de incentivo.

Aos meus irmãos Vinícius, Patrícia e Cristiane, pela grande amizade, carinho e exemplo.

Aos meus sobrinhos Arthur, Davi e Mateus, Thais e Erick pelo amor, inocência e alegria que me proporcionam em todos os momentos.

Ao meu sogro José Carlos Batista e a minha sogra Eva das Graças Batista pelo incentivo e carinho todos os dias.

À Gracinha pela amizade e incentivo em todos os momentos.

Ao professor Marco Túlio, pela coorientação, grande ajuda na realização deste trabalho e participação na banca examinadora.

Ao professor Ronaldo Perez, pela co-orientação, participação na banca examinadora e grande contribuição neste trabalho.

A professora Rita de Cássia Superbi de Sousa, pela amizade, incentivo, participação na banca examinadora e ajuda neste trabalho.

Ao professor Maurício Xavier Coutrim, pela participação na banca examinadora.

Ao professor Eduardo Basílio, pela ajuda, pelos ensinamentos e amizade.

Ao meu tio Eduardo Rezende, pela contribuição em toda pós-graduação.

A professora Jane, pelos ensinamentos, incentivo e amizade.

A professora Ana Vlândia, pela ajuda neste trabalho.

Às estagiárias Raisa e Giovana, pela participação neste trabalho.

Ao Joécio do Projeto Biodiesel da UFV, pela ajuda, boa vontade e amizade.

A Camila Chagas, pela ajuda na parte experimental.

Ao funcionário Manoel, pela torcida, amizade e momentos de incentivo

Ao funcionário Juarez, pela amizade e boa vontade em ajudar.

Ao funcionário Ademir, pela amizade e convivência em todo período de pós-graduação.

À funcionária Geralda, pela ajuda em toda pós-graduação e amizade.

Aos colegas de laboratório, Brenda, Jussara, Marcos Vinícius, Vanessa e Ariel, pela amizade e incentivo.

Aos meus amigos em especial, a todos que contribuíram e conviveram comigo durante a realização deste trabalho.

## **BIOGRAFIA**

Alexandre Fontes Pereira, filho de Carlos Roberto Rezende Pereira e Maria Amélia Fontes Pereira, nasceu em Viçosa, Minas Gerais, em 26 de junho de 1979.

Graduou-se em Ciência e Tecnologia de Laticínios em março de 2003 pela Universidade Federal de Viçosa.

Em março de 2006, iniciou o curso de Mestrado em Ciência e Tecnologia em Alimentos na Universidade Federal de Viçosa, concentrando seus estudos na área de biotecnologia, fermentações e produção de bebidas alcoólicas, obtendo título de mestre em agosto de 2007.

Iniciou, em agosto do mesmo ano, o curso de Doutorado em Ciência e Tecnologia de Alimentos na Universidade Federal de Viçosa, concentrando seus estudos na área de biocombustíveis. A tese de doutorado foi defendida em 28 de novembro de 2011.

## SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS.....	ix
LISTA DE FIGURAS.....	x
RESUMO.....	xi
ABSTRACT.....	xii
1. INTRODUÇÃO GERAL.....	1
2. OBJETIVOS.....	3
2.1. Objetivos Gerais.....	3
2.2. Objetivos Específicos.....	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
3.1.1. Óleos Vegetais.....	5
3.1.2. Gordura animal.....	7
3.2. Características Físicas e Químicas de Óleos e Gorduras.....	8
3.2.1. Ponto de Fusão de Óleos e Gorduras.....	8
3.2.2. Massa Específica de Óleos e Gorduras.....	8
3.2.3. Índices Utilizados na Caracterização de Óleos e Gorduras.....	9
3.3. Óleo Fúsel.....	9
3.5. Catalisadores Empregados Para a Reação de Transesterificação e Formação do Biodiesel.....	18
3.5.1. Catalisadores Químicos Para Produção de Biodiesel.....	19
3.6. Produção de Biodiesel.....	21
3.7. Métodos analíticos para avaliação da qualidade do biodiesel.....	22
CAPÍTULO 1.....	24
1. INTRODUÇÃO.....	25
2. OBJETIVO.....	25
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	26
3.1. Coleta do Óleo Fúsel.....	26
3.2. Filtração das Amostras de Óleo Fúsel da Usina.....	26
3.3. Destilação do Óleo Fúsel.....	26
3.5. Análise dos Principais Compostos Presentes nas Amostras de Óleo Fúsel Coletado na Usina, Destilado e Desumidificado.....	29
3.6. Teor de Umidade das Amostras de Óleo Fúsel Usina, Destilado e desumidificado.....	29
3.7. Densidade das Amostras de Óleo Fúsel Usina, Destilado e Desumidificado.....	29
3.8. Amostras da Gordura Suína e do Óleo de Soja.....	30

3.8.1.	Caracterização físico-química da Gordura Suína, Óleo de Soja e Mistura.....	30
3.8.2.	Preparação das amostras de Gordura Suína e Óleo de Soja.....	30
3.8.3.	Análise dos Ácidos Graxos Presentes na Gordura Suína, Óleo de Soja e da Mistura de Óleo de Soja e Gordura Suína.....	30
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	31
4.1.	Caracterização Físico-Química do Óleo Fúsel Coletado na Usina.....	31
4.2.	Caracterização Físico-Química do Óleo Fúsel Destilado.....	33
4.4.	Composição das Amostras de Óleo Fúsel Coletado da Usina, Destilado e Desumidificado.....	36
4.5.	Caracterização Físico-Química da Gordura Suína, Óleo de Soja e Mistura.....	37
	Na Figura 12 estão representados os compostos presentes na gordura suína.....	37
4.6.	Análises Físico-Química das Amostras de Gordura Suína, Óleo de Soja e Mistura.....	40
5.	CONCLUSÃO.....	42
	CAPÍTULO 2.....	43
1.	INTRODUÇÃO.....	44
2.	OBJETIVOS.....	45
2.1.	Objetivo Geral.....	45
2.2.	Objetivos Específicos.....	45
3.	MATERIAIS E MÉTODOS.....	45
3.1.	Otimização das Condições Reacionais para Produção de Biodiesel.....	45
3.2.	Purificação dos Ésteres com Bentonita.....	47
3.3.	Determinação do Rendimento do Biodiesel.....	47
3.4.	Análises Físico-Químicas do Biodiesel.....	48
3.5.	Poder Calorífico Superior.....	48
3.6.	Preparo das soluções analíticas.....	49
3.7.	Preparação das amostras e padrões para injeção.....	49
3.8.	Análise dos Ésteres, Mono, Di e Triglicerídeos Presentes no Biodiesel.....	50
3.9.	Estudo da Viscosidade do Biodiesel Experimental.....	50
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	51
4.1.	Otimização das Condições Reacionais.....	51
4.2.	Produção do Biodiesel Experimental.....	52
4.4.	Análise Físico-Química das Amostras de Biodiesel de Óleo Fúsel.....	56

4.5.	Poder Calorífico Superior do biodiesel experimental .....	57
4.6.	Ponto de Névoa do biodiesel experimental .....	58
4.7.	Estudo da Viscosidade do Biodiesel Experimental .....	59
5.	CONCLUSÕES .....	62
CAPÍTULO 3 .....		64
1.	INTRODUÇÃO .....	65
2.	OBJETIVOS .....	66
2.1.	Objetivo Geral .....	66
2.2.	Objetivos Específicos .....	66
3.	MATERIAIS E MÉTODOS .....	67
3.1.	Balanço de Massa e Energia do Biodiesel .....	67
3.3.	Análise Econômico-Financeira de Biodiesel .....	67
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	68
4.1.	Balanço de Massa do Produto (Óleo Fúsel).....	68
4.2.	Balanço de Massa Teórico do Biodiesel Referência.....	69
4.4.	Análise de Custo do Produto da Reação de Transesterificação do óleo de Soja e da Gordura Suína com Óleo Fúsel em Comparação com o Biodiesel de Referência .....	71
4.4.1.	Composição dos Custos do Biodiesel .....	71
5.	CONCLUSÃO .....	80
4.	CONCLUSÃO GERAL .....	81
5.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	82
ANEXO 1 – BALANÇO DE MASSA E ENERGIA PRODUTO 1 (ÓLEO FÚSEL) .....		90
ANEXO 2 – BALANÇO DE MASSA E ENERGIA BODIESEL 2 (REFERÊNCIA) .....		96
ANEXO 3 – PADRÕES DE ÁCIDOS GRAXOS .....		103
ANEXO 4 – CÁLCULO DA MASSA MOLAR DO BODIESEL EXPERIMENTAL E REFERÊNCIA .....		105

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Compostos identificados no óleo fúsel coletado na usina e filtrado.	32
Tabela 2 – Compostos identificados no óleo fúsel após processo de destilação. .....	34
Tabela 3 – Compostos identificados no óleo fúsel após processo de desumidificação. ....	35
Tabela 4 – Composição média de óleo fúsel puro, destilado e desumidificado. .....	36
Tabela 5 – Principais ácidos graxos presentes na gordura suína. ....	38
Tabela 6 – Compostos presentes no óleo de soja. ....	39
Tabela 7 – Compostos presentes na mistura de 50 % de banha de porco e 50 % de óleo de soja. ....	40
Tabela 8 - Valores de média e desvio padrão das análises físico-químicas da gordura suína e do óleo de soja. ....	41
Tabela 9 – Condições reacionais na reação de transesterificação. ....	46
Tabela 10 – Especificações para o biodiesel no Brasil (Dados da ANP, 2009). ....	48
Tabela 11 – Concentrações dos padrões utilizados para a construção das curvas de calibração em mg/L. ....	49
Tabela 12 – Resultado da otimização das condições reacionais para fabricação de biodiesel. ....	51
Tabela 13 – Resultados do biodiesel experimental, média de três repetições. ....	52
Tabela 14 – Resultado da centrifugação da fase inferior separada do biodiesel experimental. ....	53
Tabela 15 – Composição média da fase superior do Reator 1. ....	54
Tabela 16 – Composição média da fase superior do reator 2. ....	55
Tabela 17 – Especificações para o biodiesel experimental. ....	56
Tabela 18 - Poder calorífico superior (J/g) das amostras de biodiesel. ....	58
Tabela 19 – Dados de tensão de cisalhamento e taxa de deformação. ....	60
Tabela 20 – Dados de tensão de cisalhamento e taxa de ..... .....	60
Tabela 21 - Valores de viscosidade cinemática do biodiesel experimental a 25 °C. ....	61
Tabela 22 - Valores de viscosidade cinemática do biodiesel experimental a 30°C. ....	61
Tabela 23 – Balanço de massa produto transesterificação do óleo fúsel com mistura de gordura suína e óleo de soja. ....	69
Tabela 24 – Balanço de massa biodiesel de referência. ....	70
Tabela 25 – Gastos energéticos para fabricação de biodiesel. ....	70
Tabela 26 – Consumo estimado de vapor para fabricação de biodiesel. ....	71
Tabela 27 – Comparação entre os indicadores financeiros entre os três tipos de biodiesel. ....	74
Tabela 28 – Principais padrões de ácidos graxos. ....	104
Tabela 29 – Massa molar, entalpia de formação e calor específico. ....	107

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Matérias-primas utilizadas para produção de biodiesel no Brasil. ....	6
Figura 2 - Fluxograma de produção dos alcoóis superiores a partir do metabolismo da glicose.....	12
Figura 3 - Equação geral da reação de esterificação.....	14
Figura 4 - Equação geral da reação de transesterificação. ....	14
Figura 5 – Mecanismo da reação de transesterificação.....	15
Figura 6 – Fluxograma de produção do biodiesel. ....	22
Figura 7 – Sistema de destilação do óleo fúsel. ....	27
Figura 8 - Destilador com sistema de condensador em refluxo.....	28
Figura 9 – Cromatograma demonstrando os compostos presentes nas amostras de óleo fúsel coletado na usina e filtrado. ....	32
Figura 10 – Cromatograma demonstrando a composição do óleo fúsel após. ....	33
Figura 11 – Cromatograma demonstrando a composição do óleo fúsel após o processo de desumidificação. ....	35
Figura 12 – principais ácidos graxos presentes na gordura suína. ....	37
Figura 13 – Principais ácidos graxos presentes no óleo de soja.....	38
Figura 14 – Principais ácidos graxos presentes na mistura da gordura suína..	39
Figura 15 – Processo de produção do biodiesel experimental. ....	47
Figura 16 - Amostra de biodiesel em funil de decantação.....	52
Figura 17 - Cromatograma da fase superior do Reator 1.....	54
Figura 18 – Cromatograma da composição do reator 2.....	55
Figura 19 – Composição dos custos dos quatro tipos de biodiesel. ....	72
Figura 20 - Comparação dos custos de produção dos quatro projetos.....	73
Figura 21 - Análise de sensibilidade da taxa interna com o preço do óleo.....	76
Figura 22 - Análise de sensibilidade da taxa interna com o preço do óleo.....	77
Figura 23 - Análise de sensibilidade da taxa interna com o preço do óleo.....	78
Figura 24 - Análise de sensibilidade da taxa interna com o preço do óleo.....	79
Figura 25 – Mistura de padrões de ácidos graxos. ....	103

## RESUMO

PEREIRA, Alexandre Fontes, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, novembro de 2011. **Estudo da transesterificação de óleo de soja e gordura suína com óleo fúsel.** Orientador: Paulo Henrique Alves da Silva. Coorientadores: Ronaldo Perez e Marco Túlio Coelho Silva.

A maior parte do biodiesel no Brasil é produzido com óleo de soja, por via metélica. Neste trabalho foi proposto um processo produtivo em menor escala utilizando como matéria-prima óleo fúsel e gordura suína. O óleo fúsel é um resíduo de usina de álcool, composto basicamente por alcoóis superiores, com maior concentração de álcool isoamílico. O trabalho foi dividido em três capítulos. Inicialmente foi realizada caracterização físico-química do óleo fúsel, da gordura suína, do óleo de soja e também foi analisada uma mistura de 50 % m/m de óleo de soja e 50 % m/m de gordura suína. O óleo fúsel passou por um processo de destilação e desumidificação, com estes procedimentos foi reduzido seu teor água e houve uma concentração dos alcoóis superiores; fatores preponderantes para uma maior conversão das matérias-primas em ésteres. Antes de iniciar a produção do biodiesel experimental foi necessário otimizar as condições reacionais. O tempo de reação foi de 1 hora, sendo a temperatura inicial de 45 °C e a temperatura de saída do reator de 60 °C. Foi utilizado um sistema de reatores em série. O rendimento, calculado pela conversão da matéria-prima em ésteres; no reator 1 foi de 29,0 % e no reator 2 foi de 79 %. Foram realizadas análises físico-químicas do biodiesel experimental e os valores foram comparados com os limites estabelecidos pela ANP. Foram formados ésteres de cadeia longa. Os valores de índice de acidez, índice de iodo, ponto de inflamação, umidade, glicerina total e ponto de fulgor apresentaram-se dentro dos limites estabelecidos pela ANP. Já os valores de massa específica a 20 °C e ponto de névoa diferiram um pouco dos padrões da ANP. No capítulo 3 foram calculadas as variáveis financeiras de uma planta com produção diária de 50 toneladas de biodiesel por dia. Foram simulados quatro projetos, o biodiesel 1 simulado com óleo de fúsel e mistura de óleo de soja e gordura suína; o biodiesel 2 foi simulado com óleo fúsel e óleo de soja; o biodiesel 3 foi simulado com metanol e óleo de soja e; o biodiesel 4 foi simulado com metanol e mistura de óleo de soja e gordura suína. De acordo com os indicadores, os projetos 3 e 4, simulados com metanol apresentaram viabilidade econômico-financeira. Já os projetos 1 e 2, simulados com óleo fúsel não apresentaram viabilidade econômico-financeira, pois os custos de sua produção foram superiores as receitas geradas com o valor de venda do biodiesel experimental.

## ABSTRACT

PEREIRA, Alexandre Fontes, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, November, 2011. **Study of transesterification of soybean oil and hog fat through fusel oil.** Adviser: Paulo Henrique Alves da Silva. Co-advisers: Ronaldo Perez and Marco Túlio Coelho Silva.

The most part of biodiesel in Brazil is produced with soybean oil through methyl. In this research was proposed a productive process in minimum scale using as raw material fusel oil and hog fat. The fusel oil is a residue from alcohol industry, compounded basically of superior alcohols with most part of concentrated isoamyl alcohol. This work was divided into three chapters. First of all was made a physical and chemical characterization from the fusel oil, hog fat and soybean oil besides a mixture analysis where 50% m/m from the soybean oil and 50% m/m from the hog fat. The fusel oil suffered a distillation and dehumidifying process and through this procedures was reduced its water percentage occurring alcohols superior concentration and this factors lead to the biggest conversion from the raw material in esters. Before the beginning of experimental biodiesel production was necessary to optimize the reactional conditions. The reaction time was about 1hour, where the initial temperature 45°C and the reactor exit temperature 60°C. It was used a series reactors system. The income was calculated by the conversion from the raw material in esters; in the reactor 1 it was 29% and in the reactor 2 it was 79%. During the process were made physical and chemical analysis from the experimental biodiesel and the results were compared to the limits established by the ANP. The esters made belong to long chains. The results of acid rates, iodine rates, inflammation point, moisture, total glycerin and glow point presented into the limits established by the ANP. On the other hand the results from specific mass into 20 °C and cloud point were different from the patterns established. Into the chapter 3 were calculated the financial variables from a plant with a daily production from 50 tons of biodiesel. It was simulated four projects: the biodiesel 1 simulated with fusel oil and soybean oil and hog fat mixture; the biodiesel 2 simulated with fusel oil and soybean oil; the biodiesel 3 simulated with methanol and soybean oil; the biodiesel 4 simulated with methanol and mixture of soybean oil and hog fat. According to the gauges, the 3 and 4 projects, simulated with methanol presented financial and economical viability. In the other hand, the 1 and 2 projects, simulated with fusel oil didn't present the same viability because of the costs of their production were superior to the conceived revenues with the results of the experimental biodiesel sale.

## 1. INTRODUÇÃO GERAL

O uso de fontes energéticas com menor potencial poluidor é uma preocupação mundial. Diversos são os problemas ambientais relacionados ao uso contínuo de combustíveis fósseis. Neste cenário, existe uma grande expectativa para uso de biodiesel como fonte energética. Estes biocombustíveis apresentam como grande vantagem, o fato de poluir menos o ambiente.

O biodiesel é um combustível renovável, sua produção estimula o desenvolvimento tecnológico e agrícola, gera emprego e renda em todos os elos da cadeia, alavanca o PIB, promove a fixação do homem no campo e incrementa a arrecadação de impostos.

Na grande maioria das usinas, o biodiesel é fabricado com óleo de soja por via metálica, o que faz com que o custo com estes insumos ainda seja considerado elevado.

Uma forma de tornar o biodiesel um combustível mais competitivo é a redução de custos com matérias-primas. Estas podem ser tecnicamente viáveis, economicamente competitivas e aceitáveis do ponto de vista ambiental. A substituição do óleo de soja, mesmo que parcial, pode ser considerada um ganho, principalmente se for levado em consideração que o óleo de soja é consumido também na alimentação, sendo um produto de alto valor comercial. Mesmo tendo uma cadeia produtiva mais organizada que outras oleaginosas, esta cadeia produtiva sofre impactos decorrentes do mercado externo, principalmente por ser uma *commodity* e, portanto, altamente dependente do mercado internacional.

As gorduras animais ainda são pouco aproveitadas no Brasil para conversão em biodiesel. Ao longo dos anos, o Brasil se firmou como um dos maiores produtores mundiais de carne e derivados. Em consequência, volumes consideráveis de gorduras animais são gerados anualmente em abatedouros e indústrias de processamento animal. Embora outros setores sejam beneficiados pela utilização de tal subproduto, uma parcela significativa não possui destino apropriado, constituindo muitas vezes um sério problema ambiental. Portanto é grande o potencial de uso dessas gorduras animais como materiais de partida para obtenção de biodiesel. Entretanto para tornar

isso realidade, faz-se necessário o uso de correta tecnologia de fabricação e uma maior organização da cadeia produtiva.

Para uma redução ainda mais acentuada do custo de produção do biodiesel, uma alternativa é a substituição da fonte de álcool, metanol, por uma fonte mais barata. O óleo fúsel é um resíduo gerado nas usinas de álcool, composto basicamente de alcoóis superiores, sendo álcool isoamílico, o composto majoritário. Se para cada 1000 litros de etanol produzido, 2,5 litros de óleo fúsel são gerados, sua produção acompanha o incremento da produção do etanol. Segundo dados da CONAB (2011), estima-se que no Brasil sejam produzidos cerca de 59 milhões de litros de óleo de fúsel, considerando a produção de 23,687 bilhões de litros de etanol, safra 2011/2012. Para utilizar este óleo fúsel na produção de biodiesel, este precisa passar por um processo de purificação e desumidificação, para não comprometer o rendimento da reação de transesterificação.

Pretendeu-se neste trabalho produzir e avaliar a viabilidade técnica e econômica de um processo alternativo para produção de biodiesel utilizando como matérias-primas óleo fúsel e gordura animal.

Neste contexto, este trabalho foi dividido em três capítulos, para estruturar de forma clara todas as etapas de seu desenvolvimento. No capítulo 1, o principal objetivo foi caracterizar a matéria-prima e realizar os tratamentos para melhorar o rendimento do biodiesel. No capítulo 2 foi necessário desenvolver toda viabilidade técnica de produção deste biodiesel. Outra parte importante deste capítulo foi à realização das análises físico-químicas do biodiesel e comparação com limites estabelecidos pela Agência Nacional do Petróleo (ANP). No capítulo 3 foi calculado o custo de produção do biodiesel experimental, fabricado com mistura de óleo de soja e gordura suína e óleo fúsel, levando-se em consideração os custos com matérias-primas e também os custos energéticos para comparação com o valor do biodiesel convencional encontrado no mercado.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1. Objetivos Gerais**

Propor um processo de fabricação de biodiesel utilizando como matéria-prima óleo fúsel e gordura suína com óleo de soja e realizar a caracterização físico-química do produto obtido.

### **2.2. Objetivos Específicos**

Purificar (destilar e desumidificar) e analisar a composição do óleo fúsel;

Determinar a composição físico-química da gordura suína e do óleo de soja para produção de biodiesel;

Avaliar o rendimento de produção de biodiesel utilizando óleo de soja com gordura suína e óleo fúsel em escala laboratorial;

Estimar os balanços de massa e energia do biodiesel experimental e comparar o gasto energético com um biodiesel de referência fabricado por via metílica com óleo de soja;

Determinar a viabilidade econômico-financeira para produção do biodiesel experimental com óleo fúsel e mistura de gordura suína com óleo de soja em escala industrial.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A perspectiva de que o Brasil se firme como o principal produtor mundial de biocombustíveis de elevado conteúdo energético pode ser explicada pela sua dimensão continental e localização em área tropical, e por possuir abundantes recursos hídricos. Nesse universo, o biodiesel surge como uma alternativa de diminuição da dependência dos derivados de petróleo, com perspectiva de redução da emissão de poluentes e inclusão social. A introdução do biodiesel no mercado representará uma nova dinâmica para a agroindústria, com seu conseqüente efeito multiplicador em outros segmentos da economia, envolvendo óleos vegetais, álcool, gordura animal e mais os insumos e subprodutos da produção do éster (KNOTHE, 2005).

Segundo a RESOLUÇÃO ANP Nº 42, DE 24.11.2004, “ biodiesel é o combustível composto de alquilésteres de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de óleos vegetais ou de gorduras animais conforme a especificação contida no Regulamento Técnico nº 4/2004, parte integrante desta Resolução “.

A viabilização do biodiesel requer, porém, a implementação de uma estrutura organizada para produção e distribuição de forma a atingir, com competitividade, os mercados potenciais. A introdução do biodiesel demanda, portanto, investimentos ao longo da cadeia produtiva para garantir a oferta do produto com qualidade, além da perspectiva de retorno do capital empregado no desenvolvimento tecnológico e na sustentabilidade do abastecimento em longo prazo.

A mistura de biodiesel ao diesel fóssil teve início no Brasil em dezembro de 2004, em caráter autorizativo. Em janeiro de 2008, entrou em vigor a mistura legalmente obrigatória de 2% (B2). Com o perceptível amadurecimento do mercado brasileiro, esse percentual foi ampliado pelo Conselho Nacional de Política Energética (CNPE) sucessivamente até atingir 5% (B5) em janeiro de 2010, antecipando em três anos a meta estabelecida pela Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005.

### **3.1. Matérias-primas Convencionais e Alternativas Para Produção de Biodiesel.**

Óleos e gorduras são as matérias-primas mais importantes para a fabricação de biodiesel. Óleos e gorduras são misturas de lipídeos que tem os triglicerídeos como principais componentes. Triglicerídeos são formados pela esterificação de três moléculas de ácidos graxos com uma molécula de glicerol. Óleos são líquidos à temperatura ambiente e gorduras são solidas (REDÁ *et al.*, 2007).

#### **3.1.1. Óleos Vegetais**

Diversas são as fontes de óleo utilizadas para fabricação de biodiesel. Entre as oleaginosas, destacam-se a soja, dendê, canola, palma, pinhão manso, mamona e outras. A soja é a principal leguminosa produtora de óleo no Brasil, com cerca de 86 % da produção (ANP, 2011). Porém se for considerado seu alto consumo na alimentação humana, o uso de óleo de soja para fabricação de biodiesel gera muitas discussões. Um dos motivos de sua maior utilização entre as oleaginosas é a organização de sua cadeia produtiva e sua competitividade.

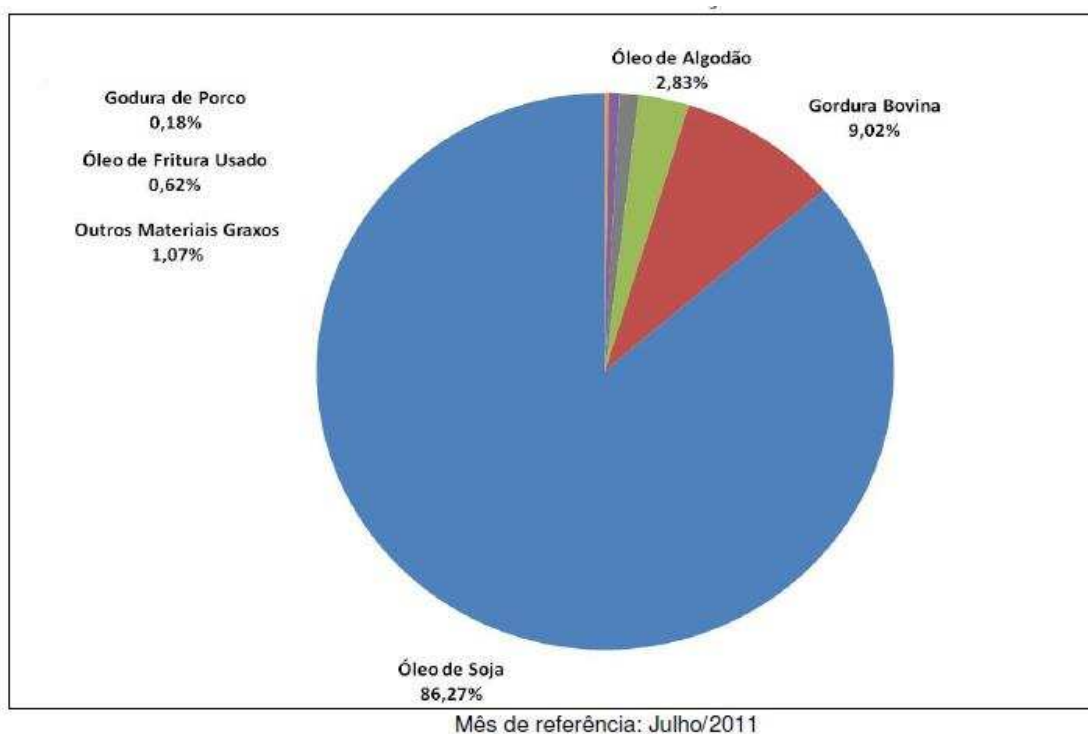
No mercado mundial os principais produtos de soja exportados são o grão e o farelo. O óleo de soja é o segundo mais consumido no mundo, atrás apenas do óleo de dendê. Além disso, vem ganhando importância como fonte de matéria-prima para o biodiesel já que, além da organização do mercado, as fortes ligações com o mercado internacional e a transparência na formação dos preços facilitam a sua inserção no mercado de biodiesel.

A produção de soja teve um avanço tecnológico que permitiu ao grão se tornar uma *commodity* de grande importância para o país, com um processo de produção altamente padronizado e o uso permanente das mesmas áreas de cultivo em sistemas de sucessão e rotação de culturas. A expansão da soja deveu-se, em grande parte, a diversos fatores tecnológicos, como o manejo da calagem e da adubação das áreas de cerrado e o desenvolvimento de variedades adaptadas às regiões tropicais, com latitude inferior a 20 graus. A expansão da soja foi propiciada também por outros dois fatores: o mercado

favorável e as políticas agrícolas de incentivo à modernização e ao crescimento da agricultura nacional (EMBRAPA, 2004).

Apesar de a soja ser chamada de oleaginosa, seu principal produto derivado é o farelo protéico, que representa entre 75% e 80% do grão e é utilizado largamente na nutrição animal. A oferta e a demanda mundial por farelo de soja são as variáveis que mais afetam a produção nacional de soja no longo prazo, enquanto que, no curto e no médio prazo, outras variáveis importantes podem afetar a atividade no Brasil, dentre elas, o crescimento econômico das nações em desenvolvimento, a taxa cambial e os fundos de investimentos. O aumento no consumo mundial de farelo de soja, impulsionado por países como: China, Brasil, Tailândia e Índia, está sendo fator dominante para o alto grau de liquidez da *commodity*, que, por sua vez, está consolidando o comércio mundial do grão, “*in natura*” ou na forma de farelo (VALARINI, 2010).

A Figura 1 mostra as principais matérias-primas utilizadas para produção de biodiesel no Brasil. A soja é a cultura mais utilizada para fabricação de biodiesel, com 86,25 % (ANP, 2011).



**Figura 1 – Matérias-primas utilizadas para produção de biodiesel no Brasil.**

Fonte: (ANP, 2011)

Outro fator importante, segundo o trabalho de Lira *et al.*, (2010) foi a melhor distribuição geográfica da produção de soja pelo território nacional. Embora ocupe uma área de produção inferior a 2,75% da área total do país, a cultura apresenta produção significativa em todos os estados das regiões centro-oeste e sul. Adicionalmente, alguns estados das regiões nordeste (Bahia e Maranhão) e sudeste (Minas Gerais e São Paulo) também apresentam nível significativo de produção. Essa evolução da produção da oleaginosa pelas diferentes regiões do país proporcionou a criação de complexos agroindustriais nas diversas regiões produtoras para suprir a demanda por processamento.

### **3.1.2. Gordura animal**

As gorduras animais surgem como alternativa para a produção de biodiesel, destacando-se dentre elas o sebo e a gordura suína. As gorduras animais não possuem um emprego industrial e comercial tão grande como ocorre com os óleos vegetais, sendo considerados produtos secundários do processamento de carnes ou até mesmo resíduos agroindustriais. Uma alternativa para redução de custos do biodiesel é a substituição de parte dos óleos vegetais por estas fontes de gordura animal, empregando-se uma correta tecnologia sem afetar a qualidade do biodiesel.

Alguns países, como a Alemanha e a França utilizam prioritariamente a gordura animal (sebo) como matéria-prima para produção de biodiesel (SHARMA, 2008).

A matriz de produção de biodiesel brasileira é ainda mais centralizada na utilização do óleo de soja, a gordura animal corresponde a cerca de 9,2 %, sendo que a grande maioria é gordura bovina, segundo dados da ANP (2011).

As regiões de suinocultura podem ter um grande potencial para produção de biodiesel a partir da gordura suína. Em várias regiões do país a matéria-prima é abundante, inclusive oriunda de pequenos produtores. Por definição é uma gordura comestível, sólida ou semi-sólida, mole e cremosa, de cor branca, obtida a partir dos tecidos adiposos dos suínos. Segundo o método de produção e o tecido adiposo utilizado, obtêm-se diferentes tipos de banhas

de porco. A maior parte da banha de porco é desodorizada e, em certos casos, a ela podem ser adicionados produtos antioxidantes para evitar o ranço. As gorduras podem ser obtidas por processos de fusão, prensagem ou extração por meio de solventes. O processo mais utilizado é a fusão (a vapor, em baixa temperatura ou por via seca). Por exemplo, a melhor qualidade da gordura suína obtém-se geralmente por fusão por via seca a partir da gordura interna do abdômen do animal. No processo de fusão por via seca, uma parte da gordura é retirada sob a ação de temperatura elevada; outra parte da gordura é obtida por prensagem e adicionada à parte retirada. Em alguns casos, o resto da gordura contido nos resíduos pode ser extraído por meio de solventes (BELLAYER, 2004).

### **3.2. Características Físicas e Químicas de Óleos e Gorduras**

#### **3.2.1. Ponto de Fusão de Óleos e Gorduras**

Segundo Bellaver (2004), o ponto de fusão dos ácidos graxos depende principalmente do número de átomos de carbono e do número de ligações insaturadas das cadeias de hidrocarboneto. Assim o ponto de fusão do ácido palmítico que tem cadeia reta com 16 carbonos é de 62,9 °C, enquanto o do ácido esteárico com 18 átomos de carbono é de 69,6 °C. O ponto de fusão dos ácidos oléico e linoléico, que também tem 18 carbonos é de 14,1° C e -5,0° C, respectivamente. O ácido oléico tem uma ligação insaturada, enquanto o ácido linoléico tem duas. O ponto de fusão dos ácidos graxos com ligações “trans” é mais alto que o dos isômeros com ligações “cis”. Desse modo, os pontos de fusão dos ácidos elaídico e linoelaídico, isômeros “trans” dos ácidos oléico e linoléico são, respectivamente, 44° C e 28° C.

#### **3.2.2. Massa Específica de Óleos e Gorduras**

A massa específica de óleos e gorduras no estado líquido varia inversamente com a temperatura ou com a massa molar média dos ácidos graxos e diretamente com o grau de insaturação. A massa específica no estado sólido é maior que no estado líquido, com exceção da água. Estas

diferenças nos estados sólidos e líquidos são usadas para calcular o "Índice de Gordura Sólida" que é semelhante ao "teor de gordura sólida" em uma dada temperatura (REDÁ, 2007).

### **3.2.3. Índices Utilizados na Caracterização de Óleos e Gorduras**

Dentre os índices importantes na análise de óleos e gorduras destacam-se o índice de iodo, que indica o grau de insaturação do óleo, expressando assim, a tendência do mesmo em sofrer oxidação. Quanto maior for à insaturação de um ácido graxo, maior será o índice de iodo (CANDEIRA *et al.*, 2007).

O índice de saponificação (IS) é estimado a partir da massa molar média dos ácidos graxos constituintes e definido como o número de miligramas de KOH requerido para saponificar um grama de gordura. Quanto maior o (IS), menor é o comprimento médio da cadeia carbônica dos triglicerídeos (BELLAVÉR, 2004).

O índice de acidez é definido como o número de miligramas de hidróxido de potássio, necessário para neutralizar um grama de amostra de óleos ou gorduras (ZENEBO *et al.*, 2008). Se os ácidos graxos livres são constituintes dos óleos e gorduras, na forma de mono, di e triglicerídeos, uma grande quantidade de ácidos graxos livres indica que o produto está em acelerado grau de deterioração. A principal consequência disso é que o produto torna-se mais ácido. Um elevado índice de acidez indica, portanto, que o óleo ou gordura está sofrendo hidrólise em sua cadeia, liberando seus constituintes principais, que são os ácidos graxos livres e é por esse motivo que o cálculo desse índice é de extrema importância na avaliação do estado de deterioração do óleo ou gordura que vamos utilizar como matéria-prima para produção de biodiesel (CANDEIRA *et al.*, 2007).

### **3.3. Óleo Fúsel**

A fonte de álcool é o agente transesterificante empregado na fabricação do biodiesel. A fonte de álcool é a segunda parcela mais importante na composição dos custos de produção do biodiesel.

Segundo Ramos et al., (2006), o metanol é o álcool predominantemente utilizado em todo mundo para produção de ésteres de ácidos graxos para uso como biodiesel. O metanol apesar de ser a fonte de álcool mais utilizada para produção de biodiesel é altamente tóxico, podendo causar cegueira ou até mesmo morte, se for manipulado de maneira incorreta nas usinas de produção de biodiesel. O Brasil não é auto-suficiente na produção de metanol e ainda o importa para outros fins, tais como na indústria de plásticos, na extração de produtos animais e vegetais. É também utilizado como solvente em reações de importância farmacológica. É matéria prima utilizada para produção de formaldeído. O metanol é comumente encontrado como subproduto da indústria do petróleo e pesquisas comprovam que o metanol polui o meio ambiente (MENEGETTI *et al.*,2006).

O etanol está em plena expansão no mercado, dentre outros fatores devido ao aumento de carros bicombustíveis tipo flex e é considerado um combustível “limpo” e ecologicamente sustentável de importância econômica e energética mundial.

Aproveitando a cadeia produtiva do etanol surge como possibilidade a utilização de um resíduo de sua produção, o óleo fúsel, com aplicação no segmento de biocombustíveis. O termo “fusel oil” (Finkel) teve origem na Alemanha e hoje o termo óleo fúsel é utilizado para designar a mistura de alcoóis superiores obtidos em várias fases do processo de purificação do álcool. O óleo fúsel é uma fração obtida durante a produção do álcool etílico, sendo considerado um resíduo. Para cada 1000 litros de etanol produzido, gera-se 2,5 litros de óleo fúsel. Estima-se que no Brasil são produzidos cerca de 59 milhões de litros de óleo fúsel, considerando a produção de 23,687 bilhões de litros de etanol, estimativa da produção de etanol da safra 2011/2012 (CONAB, 2011).

O óleo fúsel tem como componente majoritário a soma dos isômeros 2-metil-1-butanol e 3-metil-1-butanol (álcool isoamílico). No óleo fúsel também se encontram álcool etílico, isobutílico, n-amílico, n-butílico, propílico, butílico, hexílico, heptílico e outros, além de ácidos, ésteres e aldeídos (PATIL, 2002).

Segundo trabalho de Garcia (2008) a qualidade e quantidade de óleo fúsel gerado durante a produção de álcool na usina dependem principalmente

do tipo e método de preparação do caldo usado para a fermentação, das condições e do ambiente sob os quais a fermentação procede e o método de remoção do óleo fúsel.

Como a presença de óleo fúsel no produto final deteriora a qualidade do álcool, o mesmo deve ser removido durante a fase de retificação no processo de produção de álcool. Porém a remoção de óleo fúsel sempre será acompanhada por frações de etanol, que terá de ser reprocessado e, portanto, do ponto de vista da fermentação seria vantajoso se a quantidade de óleo fúsel presente no fermentado fosse reduzida de maneira simples e barata durante a fase de fermentação.

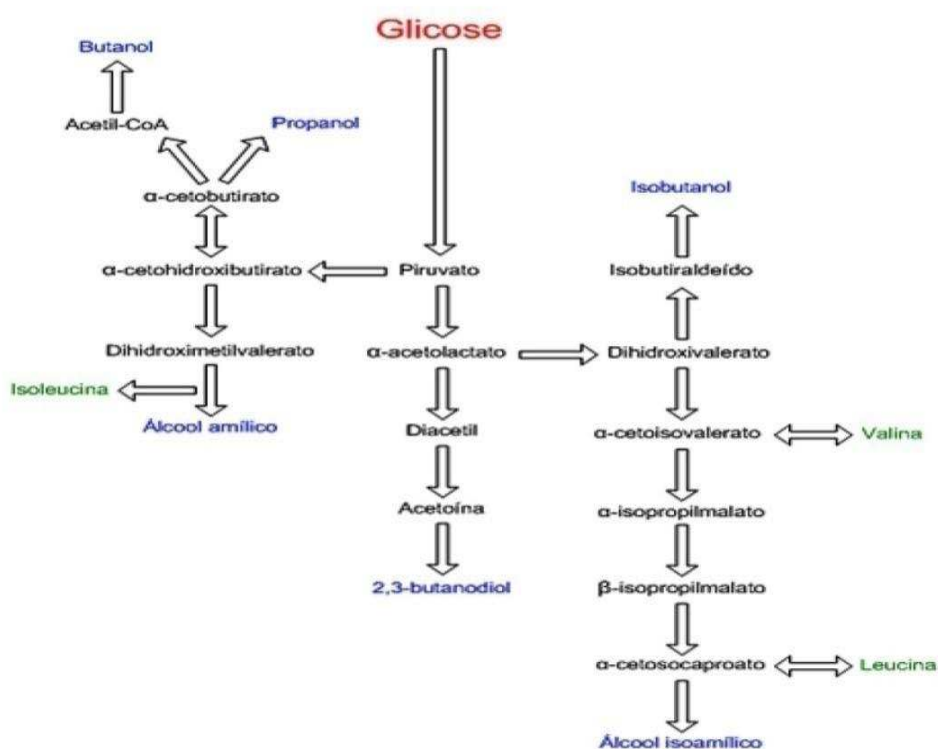
Segundo Pereira (2007), um dos principais fatores que influenciam na formação de óleo fúsel durante a fase de fermentação é a adição de nutrientes, tais como o fósforo e o nitrogênio. Sendo o fósforo importante na produção alcoólica, pois participa diretamente do ciclo fermentativo e o nitrogênio é fundamental para o crescimento celular; sua quantidade e a forma disponível podem influenciar no aumento da formação de alcoóis superiores.

Para uma cepa de fermento específica, existe um limite de temperatura ótima que propicia seletividade mais alta e conseqüente aumento de rendimento para o etanol. A quantidade de óleo fúsel aumenta com tempos de fermentação mais longos. No caso de melaços de cana, a cinética de produção atinge um valor máximo ao longo da fermentação e permanece constante depois disso (PATIL, 2002).

Em vários países boa parte do óleo fúsel gerado é consumido em caldeiras nas próprias usinas e quando vendido o óleo fúsel é retirado das usinas de álcool na forma bruta, com grandes quantidades de água e etanol. Há usinas que utilizam decantadores para remoção de boa parte da água juntamente com o etanol, já que a mistura de alcoóis superiores presentes no óleo fúsel é pouco solúvel em água. Há relatos nos quais o óleo fúsel é purificado com uso de adsorventes como o carvão vegetal ou ainda que o teor de água seja diminuído com uso de soluções salinas saturadas (KÜÇÜK, 1998).

Além das usinas de álcool, as destilarias de cachaça também produzem alcoóis superiores em suas frações de destilação. Estes alcoóis formam quantitativamente o maior grupo de compostos responsáveis pelo aroma e

sabor das bebidas alcoólicas. Os alcoóis superiores são formados a partir do desvio do metabolismo dos aminoácidos pelas leveduras, como exemplificado na Figura 2, ocasião em que o cetoácido envolvido é descarboxilado a aldeído com posterior redução a álcool superior. Com o aumento do número de carbonos, o aroma modifica-se e os alcoóis ficam oleosos; alguns lembram aroma de flores. A quantidade de alcoóis superiores formada é influenciada pela composição do meio (concentração de açúcar, pH, concentração e tipo de fonte de nitrogênio), pela temperatura, pelo grau de aeração durante a fermentação além da linhagem da levedura. A formação de alcoóis superiores é maior quando a fermentação for mais demorada, resultante da atividade de fermento mais fraco (PEREIRA, 2007).



**Figura 2 - Fluxograma de produção dos alcoóis superiores a partir do metabolismo da glicose.** Fonte (PEREIRA, 2007)

Os principais alcoóis superiores de interesse na cachaça são os alcoóis: isoamílico (soma dos alcoóis 2-metil-1-butanol e 3-metil-1-butanol), isobutílico (2-metil-1-propanol) e do n-propílico (1-propanol). O limite máximo da soma das concentrações destes alcoóis permitido pela legislação brasileira para cachaça é de 360 mg/100mL de álcool anidro (BRASIL, 2005). Valores superiores

prejudicam a qualidade sensorial do produto. Segundo Patil (2002), a presença de altos teores de alcoóis superiores, principalmente de 1-propanol, está associado à aguardente de qualidade sensorial inferior. Sugere-se haver uma ligação entre sintomas como dor de cabeça, náusea e fraqueza muscular quando se consome em excesso bebidas alcoólicas com quantidades elevadas de alcoóis superiores. Sempre que um açúcar contido em um substrato é fermentado em condições satisfatórias a mistura conterá, além de etanol, quantidades consideráveis de outras substâncias variadas que surgem do metabolismo celular.

Apesar do óleo de fúsel constituir um dos principais subprodutos da retificação do álcool e das indústrias de aguardente, ainda não é devidamente aproveitado industrialmente para produção de biodiesel. Segundo Garcia (2008), a utilização do óleo fúsel como solvente é muito limitada, podendo ser usado para desnaturação do álcool ou como antiespumante para o melão durante a produção de açúcar. Outros estudos sugerem a utilização do óleo fúsel para promover a esterificação de seus componentes com ácido acético ou butírico para produzir ésteres com aplicação como flavorizantes. Em países como a Índia a principal aplicação do óleo fúsel é servir como matéria-prima mais barata para obtenção dos alcoóis amílicos e butílicos que são separados por destilação (PATIL, 2002).

Na reação de transesterificação e produção de biodiesel a fonte de álcool empregada como reagente pode ser indiferente, bastando que o produto final atenda as especificações técnicas estabelecidas pela Agência Nacional do Petróleo.

As questões que podem influenciar a escolha do álcool são: o custo, a quantidade necessária para a reação, a facilidade de recuperação e reciclagem; além dos subprodutos gerados e as questões inerentes ao impacto ambiental promovido pela tecnologia e sustentabilidade dos projetos (GERPEN *et al.*, 2004).

### **3.4. Reação de transesterificação**

Ésteres são substâncias formadas pela reação de um álcool com um ácido carboxílico. Transesterificação é a reação de substituição do álcool de

um éster por outro álcool. A reação de transesterificação é a etapa da conversão, propriamente dita, do óleo ou gordura, em ésteres de ácidos graxos, que constitui o biodiesel, principalmente porque as características físicas dos ésteres de ácidos graxos são muito próximas daquelas do diesel de petróleo. As reações de esterificação e transesterificação são mostradas nas Figuras 3 e 4, respectivamente, com as seguintes equações químicas:

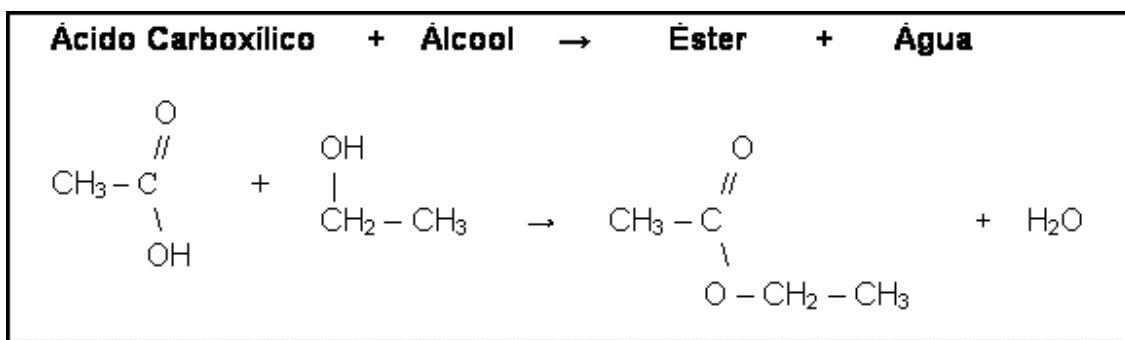


Figura 3 - Equação geral da reação de esterificação. (FELTRE, 2004)

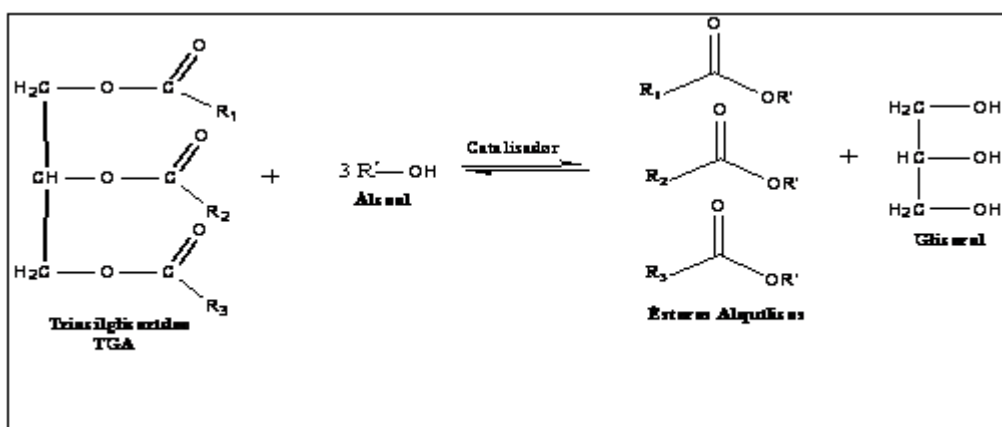


Figura 4 - Equação geral da reação de transesterificação.

Para o mecanismo da reação catalisada por base, primeiro o álcool reage com a base formando um alcóxido e deixando o catalisador em sua forma protonada. O ataque nucleofílico do alcóxido ocorre no grupo acila do triglicerídeo gerando um intermediário tetraédrico, do qual o éster e o alcóxido correspondente no diglicerídeo são formados. Este desprotona o catalisador e regenera a função alcóolica no diglicerídeo o qual agora está apto para reagir com a segunda molécula do álcool, começando outro ciclo catalítico. Diglicerídeos e monoglicerídeos são produzidos pelo mesmo mecanismo para uma mistura de ésteres e glicerol (Figura 5).



adotado em inúmeros países e no Brasil utilizado pela grande maioria das usinas. Entretanto o metanol é um álcool tóxico, venenoso e de origem fóssil (derivado do petróleo). Além disso, grande parte do metanol consumido no Brasil é importado (URIOSTE *et al.*, 2008).

Outros alcoóis também estão sendo pesquisados como alternativas na transesterificação de óleos e gorduras. Segundo Longhi *et al.* (2004), a produção de açúcar e álcool a partir da cana-de-açúcar gera uma série de subprodutos que permite um aproveitamento quase completo da matéria-prima. Um dos subprodutos gerados é o óleo fúsel. As empresas que compram óleo fúsel destilam-no em colunas, gerando alcoóis destinados a limpeza de máquinas fotocopiadoras, produtos farmacêuticos, sabonetes, fixador para indústria de perfumes, indústria de cosméticos, agente purificador de ácido fosfórico e outras aplicações. Segundo Vauclair (1996), o principal constituinte de óleo fúsel é o álcool isoamílico. O óleo fúsel é um líquido amarelado, viscoso, de odor bastante intenso e seu ponto de ebulição ocorre entre 122 °C e 138 °C. O óleo fúsel não é produzido apenas na fermentação da cana-de-açúcar para produção de etanol, mas também está presente em pequenas quantidades em várias bebidas alcoólicas (LONGHI *et al.*, 2004).

Segundo Rabelo (2002), o processo de transesterificação, também denominado alcoólise, consiste na conversão de um éster em outro pela reação com álcool. Diferentes tipos de alcoóis podem ser empregados na reação, sendo que os ésteres apresentam diferentes composições e características de acordo com o tipo de óleo ou gordura empregado como reagente na reação de transesterificação.

No trabalho de Longhi *et al.* (2004) foi proposta uma reação de transesterificação do óleo de soja refinado com óleo fúsel, mediante um catalisador alcalino. Inicialmente foram misturados 2 gramas de catalisador hidróxido de sódio, no estado sólido, óleo fúsel (35 mL), sendo agitados até completa dissolução. Esta mistura foi adicionada a 100 mL de óleo de soja refinado em um balão volumétrico, com agitador magnético. A mistura foi aquecida e mantida em ebulição por um período de 5 horas. A mistura foi neutralizada com ácido acético e transferida para um balão de decantação e deixada em repouso. Foram analisadas propriedades termodinâmicas, entre elas poder calorífico superior e massa específica, nas misturas de óleo diesel

com biodiesel, álcool anidro e óleo fúsel. Neste estudo verificou-se que a mistura do óleo fúsel ao biodiesel convencional não alterou de forma significativa suas propriedades termodinâmicas.

No trabalho de Freitas e Sobral (2007) foram formados ésteres a partir de ácidos graxos e óleo de soja neutro, com uma solução de cloreto de amônio, ácido sulfúrico e óleo fúsel, como reagentes de esterificação. Os ésteres foram identificados e quantificados por cromatografia a gás. A síntese do biodiesel a partir do óleo neutro apresentou um bom rendimento na conversão em ésteres do óleo fúsel. Para um melhor resultado, o óleo fúsel utilizado estava isento de água e para evitar o caráter reversível da reação foi adicionado em excesso. A produção de ésteres a partir dos ácidos, oléico e palmítico apresentou rendimento em torno de 90 %.

A reação de transesterificação da trioleína com vários tipos de alcoóis foi realizada no trabalho de Hannh (2008). Foram testados metanol, etanol, n-propanol, n-butanol, n-hexanol, n-octanol e n-decanol. Como catalisador foram utilizados NaOH e KOH. As amostras foram submetidas à irradiação ultrassônica (40 kHz) e rotação de 1800 rpm/min a 25 °C. A fonte de álcool foi adicionada na razão de 6:1 com a trioleína. Os resultados demonstraram que à medida que aumentou-se o tamanho da cadeia carbônica da fonte de álcool, menor foi o rendimento da reação de transesterificação, medido pela conversão da trioleína em éster por minuto.

No estudo de Ozgulsun *et al.* (2007) foi avaliada reação de transesterificação do ácido oléico com óleo fúsel para produção de óleo lubrificante. Foram testadas variáveis que afetam o rendimento da reação tais como: temperatura, razão molar do óleo fúsel para o ácido oléico e tipo de catalisador. Também foram testados sílica gel em pó e granular, sulfato de magnésio e benzeno para remoção de água do produto formado. A melhor condição otimizada foi à seguinte: razão molar de 1:2 de ácido oléico em relação ao óleo fúsel; a temperatura que apresentou um melhor rendimento foi de 90 °C, com 1 hora de reação. O catalisador ácido sulfúrico, na concentração 1,25 % em relação à massa do ácido oléico e sílica gel em pó para retirada de água. O rendimento na conversão do ácido oléico em éster nesta condição foi de 97,3 %.

### 3.5. Catalisadores Empregados Para a Reação de Transesterificação e Formação do Biodiesel

Na escolha do tipo de catalisador deve-se levar em consideração uma série de fatores técnicos e econômicos, tais como: os tipos de catalisadores que podem ser de ordem alcalina, ácida ou enzimática; a proporção molar óleo vegetal/álcool e a temperatura da reação. Estes fatores influenciam de maneira significativa o curso da reação de transesterificação.

A escolha do catalisador depende do tipo e da qualidade da matéria-prima a ser utilizada. Em matérias-primas com alto índice de acidez, ou seja, elevados teores de ácidos graxos livres, o catalisador do tipo ácido é uma opção, por não apresentar restrições quanto às propriedades de acidez da matéria-prima, e como desvantagem, necessita de um maior tempo de reação quando comparado ao catalisador alcalino. Desta forma, matérias-primas como óleos de frituras residuais, que apresentam elevado grau de oxidação, são mais eficientes quando transesterificadas com catalisadores ácidos (DABDOUB *et al.*,2009).

No caso da catálise alcalina, é necessário atentar para o teor de ácidos graxos livres presentes na matéria-prima, bem como o teor de água. Esses fatores interferem negativamente no processo, já que consomem o catalisador, formando sabão, aumentam a viscosidade do produto final e dificultam a separação da glicerina. Os catalisadores alcalinos mais utilizados são NaOH, KOH, carbonatos e os alcóxidos como metóxido de sódio e metóxido de potássio. O processo de transesterificação enzimática consiste no processo de modificação lipídica catalisada pelas lipases, enzimas obtidas predominantemente de bactérias, leveduras e fungos. O processo, se otimizado, oferece inúmeras vantagens em relação ao processo químico, pois permite maior controle sobre a distribuição posicional dos ácidos graxos no produto final devido à seletividade das lipases. As lipases são conhecidas por terem a propensão a atuar mais efetivamente em moléculas de cadeia carbônica longa (DABDOUB *et al.*,2009).

Em uma planta de produção de biodiesel são envolvidas diversas operações unitárias. Além da reação de transesterificação são necessárias operações de separação, recuperação e purificação dos subprodutos e

produtos finais. O catalisador deve ser adequado ao processo, deve ter custo reduzido, ter facilidade de recuperação e promover reações mais rápidas e com maior rendimento (GOLDEMBERG, 2010).

### **3.5.1. Catalisadores Químicos Para Produção de Biodiesel**

Os catalisadores químicos fornecerem altos níveis de conversões em triglicerídeos em curtos períodos de tempo. Mas esse tipo de catalisador apresenta algumas desvantagens, tais como: necessidade de grande energia térmica para ocorrência da reação, problemas com a recuperação do glicerol e a necessidade de um tratamento posterior ao processo para remoção do catalisador (ácido ou base) do produto, as águas de lavagem necessitam de um tratamento adequado e, por fim, a qualidade da matéria-prima com relação aos teores de ácidos graxos livres e umidade prejudicam severamente o rendimento da reação (GOLDEMBERG, 2010).

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 (DABDOUB *et al.*, 2009).

No geral os alcolatos metálicos como, por exemplo, o metilato de sódio ( $\text{NaOCH}_3$ ) são os catalisadores mais ativos e mais utilizados em escala industrial, pois além dos tempos de reação reduzidos, podem ser utilizados em baixas concentrações fornecendo altos rendimentos (> 99%) sob condições reacionais moderadas. Considerando que com o uso deste catalisador a fase glicerinosa se separa facilmente da fase que contém os ésteres, o processo produtivo aplicado na indústria permite a realização de duas etapas reacionais de transesterificação, o que torna o processo ainda mais eficiente, graças ao equilíbrio reacional poder ser deslocado mais rapidamente. O inconveniente que tem sido sistematicamente levantado na literatura e apontado como principal desvantagem do processo de catálise alcalina é a geração de grandes quantidades de efluentes aquosos alcalinos quando se utiliza a “lavagem por

via úmida” para a remoção do catalisador dissolvido, de qualquer sabão que esteja presente, além da remoção completa do álcool e de qualquer tipo de material inorgânico. Este processo exige como consequência, a secagem final do produto (DABDOUB *et al.*,2009).

A catálise ácida homogênea, ou sólidos ácidos como catalisadores heterogêneos é uma opção caso a matéria-prima seja constituída essencialmente ou na sua maioria por ácidos graxos, independentemente da origem dos lipídeos. Evitar a formação de subprodutos ou a permanência de intermediários indesejados, como mono e diglicerídeos, no produto final. Minimizar ou eliminar totalmente a produção de efluentes (GOLDEMBERG, 2010).

Portanto, é importante destacar que, para se ter uma produção eficiente de biodiesel há uma grande necessidade por estabelecer protocolos de processos e parâmetros operacionais que permitam: utilizar qualquer matéria-prima independente da sua origem (gorduras animais ou óleos de qualquer grão ou fruto) através da: padronização da matéria-prima para empregar o catalisador escolhido de forma eficiente e satisfatória. Por exemplo, através do refino completo ou simplesmente pela neutralização e secagem dos lipídeos. Pesquisas ainda não foram desenvolvidas no sentido de estabelecer o catalisador considerado ideal, mas para ter maior validade e aplicabilidade na indústria, esse catalisador deverá fazer parte de um processo ideal ou no mínimo “otimizado”. Neste sentido, a utilização adequada do metóxido de sódio (NaOCH<sub>3</sub>) em um processo otimizado, em ciclo fechado, ainda não foi superada em termos de viabilidade técnica, energética ou econômica pelo uso de nenhum outro catalisador ou processo (GOLDEMBERG, 2010).

Um tipo de catalisador que pode ser usado e que apresenta inúmeras vantagens é o enzimático, que pode em muitos casos substituir os catalisadores utilizados comumente pela indústria.

Utilizando um processo enzimático, essas dificuldades podem ser minimizadas e existirá a possibilidade de obter-se tanto biodiesel como glicerina, com maior grau de pureza e possibilidade de reutilização do biocatalisador. Em particular, deve ser observado que o subproduto glicerol pode ser facilmente recuperado, sem processos complexos, e os ácidos graxos livres nos óleos também são convertidos em seus ésteres correspondentes.

Verifica-se, ainda, que a via enzimática substitui os agressivos produtos usados como catalisadores na via química, propicia a reciclagem do catalisador, evita a contaminação do biodiesel, facilitando assim o processo de purificação. A principal limitação para a aplicação industrial do processo de transesterificação enzimática é ainda o alto custo das enzimas, tornando a substituição dos catalisadores químicos um grande desafio. Segundo Rodrigues (2009), o reuso da lipase é essencial sob o ponto de vista econômico, o que pode ocorrer com a utilização de lipases imobilizadas. É de grande importância a obtenção de um derivado imobilizado estável ativo e seletivo.

Vários trabalhos vêm sendo realizados com o intuito de contornar esse problema, incluindo a imobilização das lipases em suportes que permitam a reutilização do derivado imobilizado. Contudo, tanto o rendimento como o tempo de reação ainda são desfavoráveis se comparados com o sistema de reação por catálise básica para escala industrial (DABDOUB *et al.*, 2009).

### **3.6. Produção de Biodiesel**

Segundo Costa (2009), em uma planta de produção de biodiesel são envolvidas diversas operações unitárias. Além da reação de transesterificação, recuperação e purificação dos subprodutos e produtos finais.

Os processos mais utilizados atualmente envolvem a transesterificação via catálise alcalina utilizando fontes de triacilglicerol com baixa acidez e baixa umidade, fonte de álcool anidro, pressão atmosférica, processos contínuos com um ou dois reatores em série e as operações unitárias de separação, purificação e recuperação. A Figura 6 representa um fluxograma de biodiesel em escala industrial.

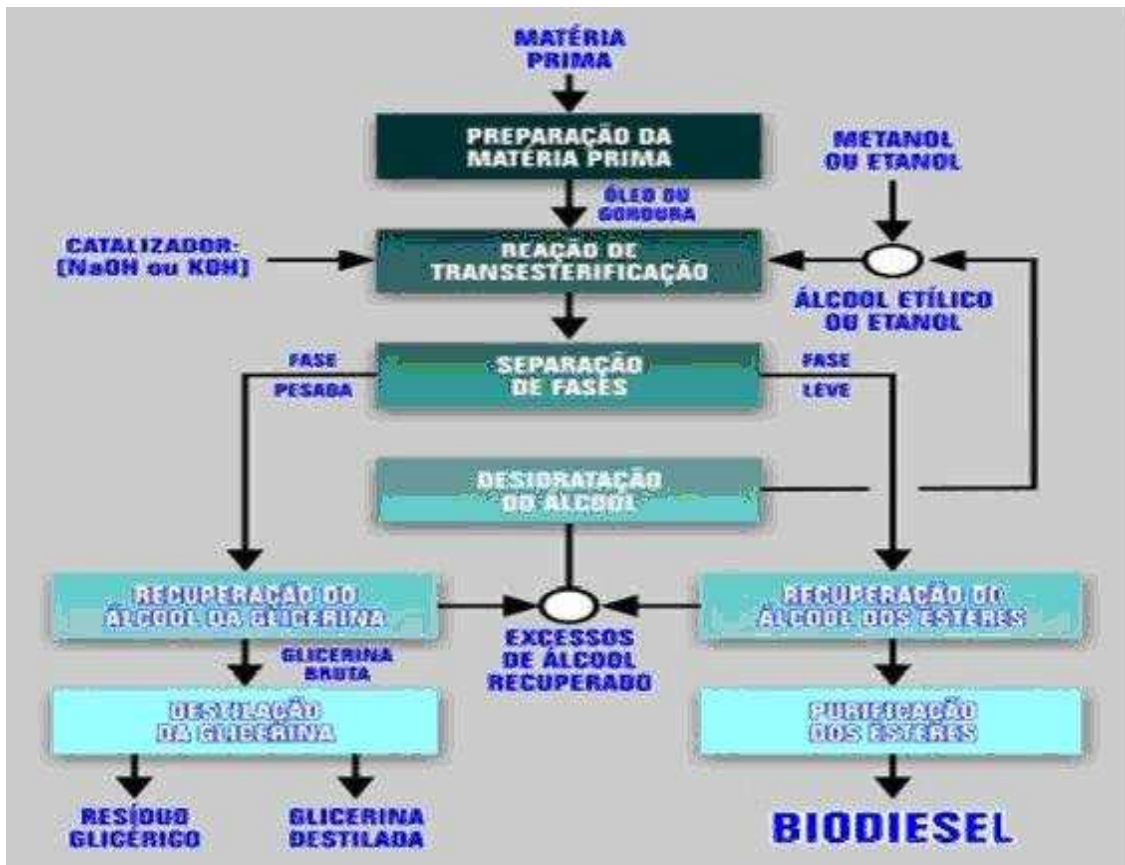


Figura 6 – Fluxograma de produção do biodiesel.

Fonte: (GONÇALVES *et al.*,2009)

### 3.7. Métodos analíticos para avaliação da qualidade do biodiesel

De acordo com o Decreto 5.297/04, biodiesel é definido como combustível para motores a combustão interna com ignição por compressão, renovável e biodegradável, derivado de óleos vegetais ou de gorduras animais, que possa substituir parcial ou totalmente o óleo diesel de origem fóssil (BRASIL, 2004).

Para garantir a qualidade do biodiesel é necessário estabelecer padrões de qualidade, objetivando fixar limites dos contaminantes, para que estes não venham prejudicar a qualidade das emissões da queima, bem como o desempenho, a integridade do motor e a segurança no transporte. Devem ser monitoradas também possíveis degradações do produto durante o processo de estocagem (REZENDE, *et al.*, 2007).

No Brasil foi necessária a criação de normas para garantir adequação ao cenário nacional de especificações do biodiesel (RAMOS *et*

al.,2006). O conhecimento analítico do biodiesel adquirido no país permitia aprimorar métodos internacionais existentes. Os principais objetivos da normalização para o Brasil foram: a redução da crescente variedade de procedimentos; proteção da vida humana e da saúde; aferir qualidade ao produto; facilitar o intercâmbio comercial e melhoria das relações comerciais entre mercado produtor e consumidor.

Os métodos de separação, recuperação e purificação estão diretamente relacionados à qualidade do biodiesel que estabelece entre outros aspectos as quantidades admissíveis para água, álcool, glicerol e ácidos graxos livres. As principais especificações para o biodiesel no Brasil, determinada pela Resolução ANP N° 7, de 19/03/2008 DOU 20/03/2008 (ANP, 2009). No Brasil a Lei 11097/05 instituiu a obrigatoriedade da adição de biodiesel ao diesel. Por determinação do Conselho Nacional de Políticas Energéticas (CNPE), esta adição regulamentada no Brasil é atualmente de 5 % (B5) (BRASIL, 2005).

## **CAPÍTULO 1**

### **CARACTERIZAÇÃO E PREPARO DE ÓLEO FÚSEL E GORDURA SUÍNA COMO MATÉRIAS-PRIMAS PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL**

## **1. INTRODUÇÃO**

As matérias-primas usadas na fabricação do biodiesel são responsáveis pelo preço de mercado, ainda considerado elevado. A produção agrícola de óleos vegetais e de cana-de-açúcar é mais do que uma alternativa energética, constitui a base para um modelo de desenvolvimento tecnológico e industrial autônomo e auto-sustentado. Partindo deste princípio, uma alternativa é a utilização do óleo fúsel, que é um resíduo das usinas de álcool. Este óleo fúsel é rico em alcoóis superiores e pode ser utilizado na fabricação de biodiesel se for tratado previamente com retirada de impurezas e umidade. O rendimento das reações dependerá do deslocamento do equilíbrio em favor dos ésteres. Com a presença de água a reação, além de reversível, poderá formar compostos secundários, como sabão, da reação de saponificação. Com isso uma alternativa é realizar uma destilação e desidratação por processo químico, além de reduzir o teor de umidade tem como objetivo concentrar os alcoóis superiores para a fabricação de biodiesel.

Outra matéria-prima com grande potencial é a gordura animal, muitas vezes utilizada como subproduto de abatedouros, pode ser aproveitada em substituição parcial ou total do óleo de soja, que é muito utilizado na alimentação humana e seu preço oscila muito com o mercado externo, podendo elevar o custo de produção do biodiesel.

O uso de matérias-primas mais baratas é possível, desde que seja usada uma correta tecnologia, produzindo um biodiesel mais competitivo no mercado e contribuindo com o meio ambiente.

## **2. OBJETIVO**

Purificar o óleo fúsel e realizar a caracterização físico-química do óleo fúsel, da gordura suína e do óleo de soja de forma a selecionar uma mistura com melhores propriedades para a produção de biodiesel.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1. Coleta do Óleo Fúsel

As amostras de óleo fúsel foram coletadas na usina Jatiboca, Uruçânia - MG. A coleta das amostras foi realizada em um tanque de armazenamento de óleo fúsel com capacidade de 80 toneladas e no momento da amostragem estava com 75% de sua capacidade. As amostras foram coletadas em frascos de 5 litros e transportadas para a Universidade Federal de Viçosa.

Uma vez no laboratório, estas amostras foram submetidas aos processos de decantação, filtração, destilação, desumidificação, identificação e quantificação de suas frações.

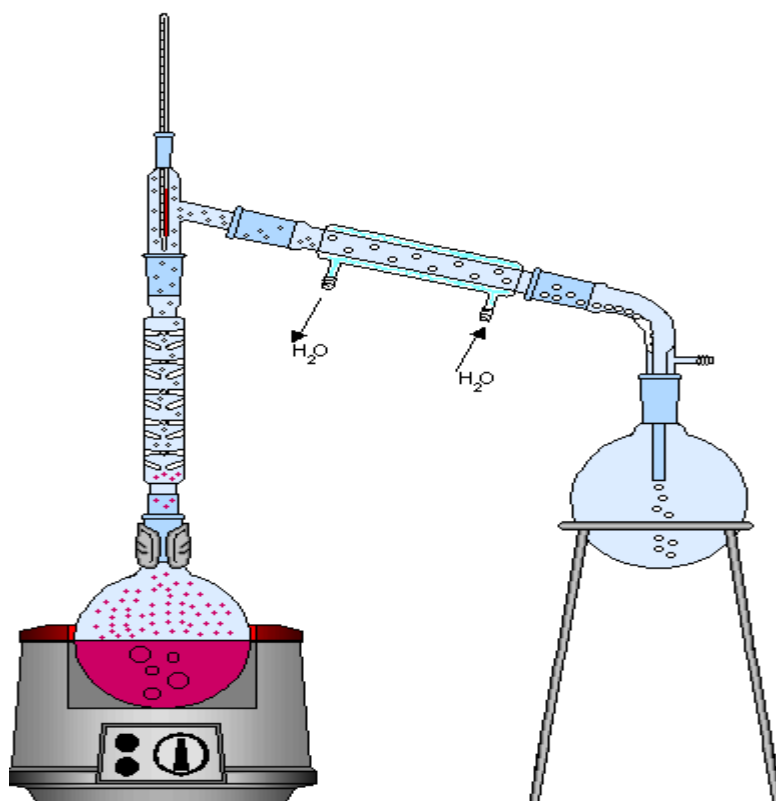
#### 3.2. Filtração das Amostras de Óleo Fúsel da Usina

Foram filtradas aproximadamente 500 gramas de amostras de óleo de fúsel coletadas na usina, em três repetições. Foi utilizado um frasco *Kitasato* acoplado a um sistema de filtração a vácuo, provido de um funil de *Büchner*, com um papel de filtro quantitativo da marca J. Prolab, com as seguintes especificações técnicas: espessura de 12,5 cm, gramatura de 80 g/m<sup>2</sup>, permeabilidade ao ar de 3 L/s.m<sup>2</sup>. Foi utilizado um sistema de vácuo. No óleo fúsel filtrado foram realizadas análises de densidade, umidade e composição por cromatografia a gás. Estas análises físico-químicas serão descritas posteriormente.

#### 3.3. Destilação do Óleo Fúsel

Foram pesadas aproximadamente 300 gramas do filtrado de óleo fúsel coletado na usina filtrado e adicionados em um balão de destilação de fundo redondo com capacidade de 500 mL. O procedimento de destilação (Figura 7) foi montado com uma manta elétrica de aquecimento, condensador com junta esmerilhada, cabeça de destilação, garras, suporte universal e mangueiras de silicone. Após a montagem e alimentação de todo o sistema com o óleo fúsel,

iniciou-se o aquecimento ajustando o variador de voltagem e monitorando a temperatura para 130 °C. No óleo fúsel destilado foram realizadas análises de densidade, umidade e composição por cromatografia a gás. Estas análises físico-químicas serão descritas posteriormente.



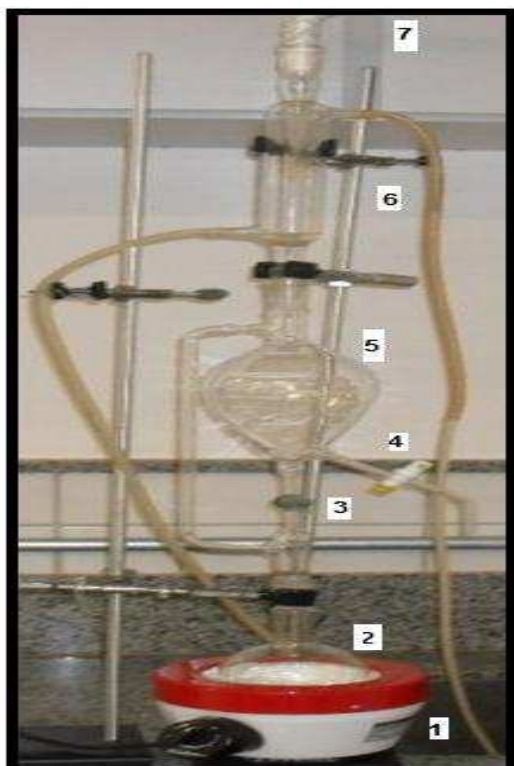
**Figura 7 – Sistema de destilação do óleo fúsel.**

### **3.4. Desumidificação do Óleo Fúsel**

O processo de desumidificação do óleo fúsel foi realizado por processo químico, de acordo com metodologia proposta por Perrin e Armarego (1998), representada pelo esquema da Figura 8. Em um balão de destilação com fundo redondo de 500 mL foram adicionado 2,5 g de magnésio em pó, 0,25 g de iodo molecular, com ação sobre a água presente no sistema e 50 gramas de óleo fúsel destilado. A mistura ficou sob refluxo, com a torneira 1 aberta e a torneira 2 fechada até o descoramento da mistura, passando da cor marron para incolor (aproximadamente 1 hora). Subsequentemente foram adicionados aproximadamente 190 gramas de óleo fúsel destilado, mantendo-se refluxo por mais 2 horas, em uma manta de aquecimento, em temperatura de 135 °C. Após esse período o óleo fúsel foi coletado, fechando a torneira 1 e abrindo a

torneira 2, o óleo fúsel foi armazenado sobre peneira molecular de 4Å. O restante do conteúdo do balão foi descartado. Foi utilizado um condensador, representado na Figura 8 por (6) e por cima do sistema de condensação, junta cônica esmerilhada com cloreto de cálcio (7).

Estas peneiras são zeólitas que, por sua vez, são compostos de alumínio e silício (aluminossilicatos) com alto grau de ordenação a nível microscópico. As zeólitas sintéticas utilizadas para a obtenção de álcool etílico anidro a partir de álcool hidratado tem poros microscópicos, de diâmetro preciso e área superficial específica bastante grande. As zeólitas tem poros de diâmetro de 3 angstroms (1 angstrom =  $10^{-10}$  m). Esse diâmetro de poro é muito pequeno para moléculas de álcool, que tem cerca de 4,4 angstroms de diâmetro, mas são suficientemente grandes para que moléculas de água, que têm cerca de 2,8 angstroms de diâmetro, entrem, percorram os poros e adsorvam-se na grande área interna da zeólita. É este método seletivo das peneiras moleculares o responsável pelo termo “peneira” em sua denominação. (PERRIN e ARMAREGO, 1998).



- 1- Manta de aquecimento.
- 2- Balão de destilação.
- 3- Torneira 1.
- 4- Torneira 2.
- 5- Parte superior do balão.
- 6- Condensador.
- 7- junta cônica esmerilhada.

Figura 8 - Destilador com sistema de condensador em refluxo.

(PERRIN, e ARMAREGO, 1998).

### **3.5. Análise dos Principais Compostos Presentes nas Amostras de Óleo Fúsel Coletado na Usina, Destilado e Desumidificado**

Para a análise de alcoóis e ésteres foi utilizado cromatógrafo a gás modelo GC 17 A, da marca Shimadzu, com detector de ionização de chama (FID), coluna capilar de sílica fundida, marca Supelco PAG, com as dimensões (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm). A temperatura inicial à que foi submetida à coluna foi de 35 °C, permanecendo nesta por 5 minutos. A temperatura da coluna subiu a uma taxa de 10 °C/min, até 120 °C, permanecendo nesta temperatura por 10 minutos. Após este período a temperatura subiu a uma taxa de 10 °C/min, até 200 °C. A temperatura do injetor foi de 180 °C e a do detector 200 °C (PEREIRA, 2007).

Foram injetados 1 µL de amostra com injetor split a uma razão de 1/10, o fluxo da coluna foi de 1 mL/minuto. Em relação à vazão dos gases, o gás de arraste utilizado foi o hélio em uma vazão de 30 mL/minuto, a vazão do ar sintético foi de 300 ml/minuto e a vazão do hidrogênio foi de 30 mL por minuto. A determinação da composição do óleo fúsel da usina, destilado e desumidificado foi realizada pelo método da normalização por área.

### **3.6. Teor de Umidade das Amostras de Óleo Fúsel Usina, Destilado e desumidificado**

Com relação às amostras de óleo fúsel, o teor de umidade foi determinado de acordo com método de Karl Fischer, descritos pelo Instituto Adolfo Lutz (ZENEBON et al., 2008). O equipamento utilizado foi o modelo HI 903 da marca Labor.

### **3.7. Densidade das Amostras de Óleo Fúsel Usina, Destilado e Desumidificado**

As análises de densidade foram realizadas por um densímetro digital de bancada, modelo DMA 35 da marca Anton Paar.

### **3.8. Amostras da Gordura Suína e do Óleo de Soja**

A gordura suína foi adquirida no comércio da marca Sadia. O óleo de soja foi adquirido no comércio na forma refinada da marca Rezende. Foram realizadas diversas análises físico-químicas de forma a caracterizar a matéria-prima para produção de biodiesel.

#### **3.8.1. Caracterização físico-química da Gordura Suína, Óleo de Soja e Mistura**

Com relação às matérias-primas, foram realizadas as seguintes análises: umidade (334/IV), índice de acidez (325/IV), índice de iodo (329/IV), massa específica (337/IV), ponto de fusão (332/IV), índice de saponificação (328/IV), de acordo com métodos descritos pelo Instituto Adolfo Lutz (ZENEBON *et al.*, 2008).

Os procedimentos relativos à preparação da matéria-prima para a sua conversão em biodiesel foram realizados para melhoria das condições de efetivação da reação de transesterificação, com a máxima taxa de conversão. Em princípio, foi necessário avaliar a gordura suína e o óleo de soja separadamente e posteriormente foram realizadas as mesmas análises físico-químicas da mistura de 50 % (m/m) de gordura suína e óleo de soja.

#### **3.8.2. Preparação das amostras de Gordura Suína e Óleo de Soja**

Antes da injeção para caracterização dos ácidos graxos as amostras de óleo de soja, gordura suína e mistura 50 % m/m de cada foram esterificadas de acordo com metodologia proposta por Hartman e Lago (1973).

#### **3.8.3. Análise dos Ácidos Graxos Presentes na Gordura Suína, Óleo de Soja e da Mistura de Óleo de Soja e Gordura Suína**

Os ácidos graxos da gordura suína, óleo de soja e mistura de 50 % (m/m) de gordura suína e do óleo de soja foram identificados e quantificados por cromatografia a gás. Foi utilizado um cromatógrafo a gás, modelo GC 17 A, da marca Shimadzu, com detector de ionização de chama (FID), coluna capilar de fase bis-cianopropil polisiloxano da marca Supelco <sup>(TM)</sup> 2560, com as

dimensões (100 m x 0,25 mm x 0,20 µm). A temperatura inicial foi de 80 °C, subiu com gradiente de 6 °C/minuto, até 180 °C, permanecendo por 50 minutos. A temperatura subiu com gradiente de 25 °C/minuto, até 200 °C, permanecendo nestas condições por 23 minutos. A temperatura do injetor foi de 240 °C e a do detector 240 °C. O tempo de corrida foi de 90,47 minutos. Foram injetados 1 µL de amostra com injetor split a uma razão de 1, o fluxo da coluna foi de 1,08 mL/minuto. Em relação à vazão dos gases, o gás de arraste utilizado foi o hélio em uma vazão de 25 mL/minuto, a vazão do ar sintético foi de 280 mL/minuto e a vazão do hidrogênio foi de 35 mL por minuto. As amostras foram injetadas nas mesmas condições do padrão de mistura de ácidos graxos, com referência 47885-U da marca Supelco. A identificação de cada composto foi realizada pela comparação do tempo de retenção do pico para a solução padrão e para a amostra.

## **4. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **4.1. Caracterização Físico-Química do Óleo Fúsel Coletado na Usina**

A amostra de óleo fúsel coletada na usina apresentou-se com aspecto viscoso, observado visualmente, além de resíduos sólidos.

Em média foram filtrados 500,67 gramas de óleo fúsel de usina, sendo que a fração filtrada foi em média 400,38 gramas, o restante ficou retido no papel de filtro. O rendimento da filtração foi de 80,97 %, o resíduo filtrado foi descartado. A densidade do óleo fúsel de usina filtrado foi em média 0,84 g/cm<sup>3</sup>.

Na caracterização por cromatografia a gás, representada na Figura 9, foram identificados e quantificados os seguintes compostos: álcool isoamílico, em maior concentração, outros alcoóis superiores como n-propanol, álcool isobutílico, n-butílico e n-pentanol, além de etanol e outros compostos como os ésteres, hexanoato de 3-metilbutila, octanoato de 3-metilbutila, decanoato 3-metilbutila e dodecanoato de etila. Os valores de cada composto estão demonstrados na Tabela 1.

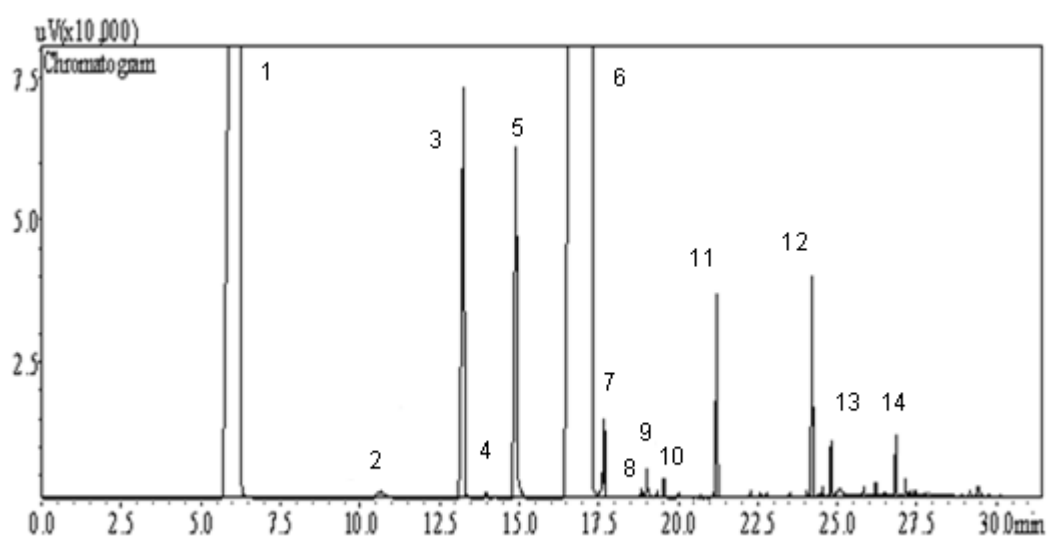


Figura 9 – Cromatograma demonstrando os compostos presentes nas amostras de óleo fúsel coletado na usina e filtrado.

Tabela 1 – Compostos identificados no óleo fúsel coletado na usina e filtrado.

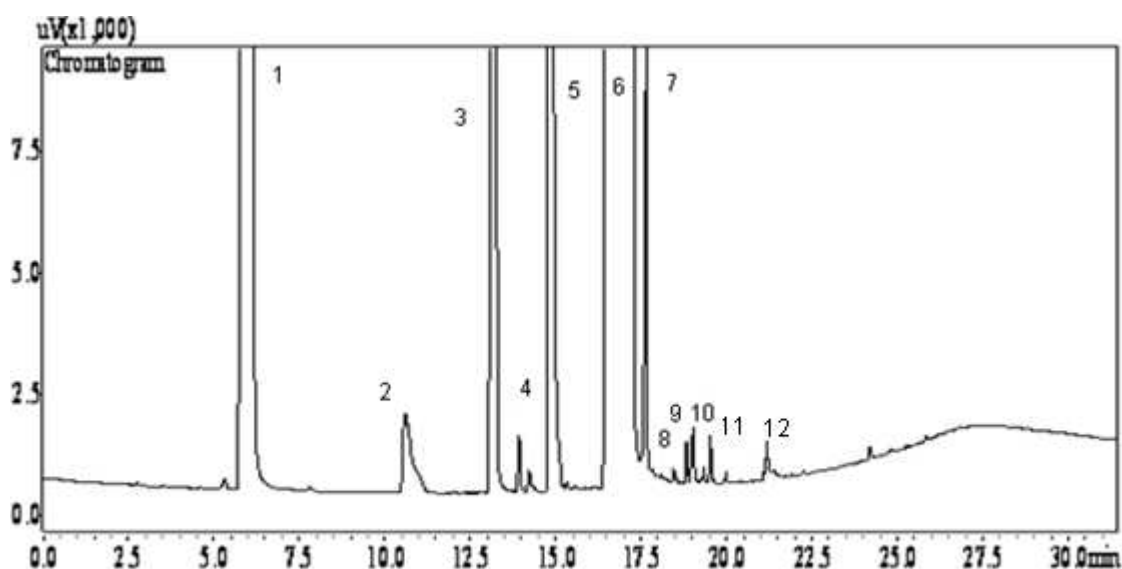
COMPOSTO	T. R.	ÁREA	(%) em área
1-Etanol	6.222	4162153	14,58
2-N-propanol	10.649	22767	0,08
3-Isobutílico	13.262	423472	1,48
4-n-butílico	13.943	4546	0,02
5-n-pentanol	14.896	310763	1,08
6-Isoamílico	17.272	23049579	80,76
7-Hexanoato de 3-metilbutila	17.665	37355	0,13
8- Octanoato de 3-metilbutila	18.853	3996	0,01
9- Decanoato de 3-metilbutila	19.079	5900	0,02
10- Dodecanoato de 3-metilbutila	19.349	6875	0,02
11- Não identificado	21.204	94129	0,34
12- Não identificado	24.195	59239	0,21
13- Não identificado	26.828	13318	0,05
14- Não identificado	27.200	2095	0,02

Os valores encontrados são semelhantes ao trabalho de Pérez *et al.* (2001), com maior concentração de alcoóis, sendo que o composto presente em maior concentração foi o álcool isoamílico. Os ésteres foram encontrados em baixos teores. Também foi observada semelhança ao trabalho de Garcia

(2008), com maior concentração de álcool isoamílico, seguido do etanol e pequenas concentrações de ésteres.

#### 4.2. Caracterização Físico-Química do Óleo Fúsel Destilado

Para a realização da destilação foram pesados em média 300, 41 gramas de óleo fúsel de usina filtrado. No final do processo o destilado recolhido foi em média 240,59 gramas. O rendimento do processo de destilação calculado pela quantidade de destilado em relação à quantidade inicial pesada foi em média 80,09 %. A densidade do óleo fúsel destilado foi em média 0,84 g/cm<sup>3</sup>. Na Figura 10 estão presentes os compostos identificados por cromatografia a gás do óleo fúsel destilado.



**Figura 10 – Cromatograma demonstrando a composição do óleo fúsel após destilação.**

Com o processo de destilação foi possível observar aumento na concentração de alcoóis. O álcool em maior proporção foi o isoamílico, correspondendo a 86,07 % dos compostos identificados nos cromatogramas. Também houve aumento na concentração de ésteres, com media de 0,23 % (Tabela 2) em relação aos compostos totais identificados.

**Tabela 2 – Compostos identificados no óleo fúsel após processo de destilação.**

<b>COMPOSTO</b>	<b>T. R.</b>	<b>ÁREA</b>	<b>(%) em área</b>
<b>1- Etanol</b>	6.002	2472658	9,36
<b>2- n-propanol</b>	10.515	29764	0,11
<b>3- Isobutílico</b>	13.085	604532	2,11
<b>4- n-butílico</b>	14.276	5247	0,02
<b>5- n-pentanol</b>	14.743	429820	1,51
<b>6,7- Isoamílico</b>	17.371	21896012	86,07
<b>7-Hexanoato de 3-metilbutila</b>	17.685	14076	0,05
<b>8- Octanoato de 3-metilbutila</b>	17.741	38026	0,14
<b>9- Decanoato de 3-metilbutila</b>	19.020	6069	0,02
<b>10- Dodecanoato de 3-metilbutila</b>	19.538	3690	0,01
<b>11- Não identificado</b>	21.185	13693	0,04

#### **4.3. Caracterização Físico-Química do Óleo Fúsel Desumidificado**

Para a realização do processo de desumidificação foram pesados em média 242,74 gramas de óleo fúsel previamente destilado. No final da desumidificação, a fração recolhida foi em média 200,81 gramas. O rendimento do processo de desumidificação calculado pela quantidade de óleo fúsel desumidificado em relação à quantidade inicial pesada foi em média 82,73 %. A densidade do óleo fúsel desumidificado foi em média 0,81 g/cm<sup>3</sup>. Nessa etapa os alcoóis foram concentrados, destacando-se majoritariamente o álcool isoamílico, (96,56 %), de acordo com a Figura 11. Os valores dos alcoóis e dos ésteres identificados estão demonstrados na Tabela 3.

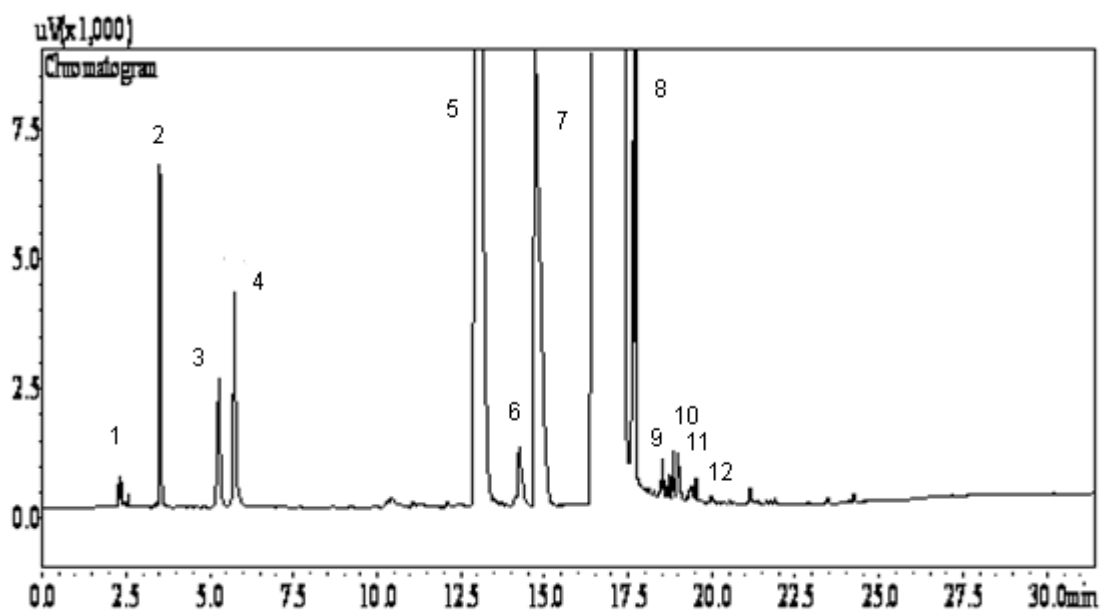


Figura 11 – Cromatograma demonstrando a composição do óleo fúsel após o processo de desumidificação.

Tabela 3 – Compostos identificados no óleo fúsel após processo de desumidificação.

COMPOSTO	T. R.	ÁREA	(%) em área
1-Não identificado	2.336	1927	0,01
2-Não identificado	3.507	18642	0,05
3-Não identificado	5.281	14781	0,04
4-Etanol	5.998	21411	0,07
5-Isobutílico	13.093	917876	2,70
6-n-butílico	14.250	9151	0,03
7-n-pentanol	14.722	119738	0,35
8-Isoamílico	17.658	33007158	96,56
9-Hexanoato de 3-metilbutila	17.795	4078	0,01
10-Octanoato de 3-metilbutila	18.842	3506	0,01
11-Decanoato de 3-metilbutila	19.003	2815	0,01
12-Dodecanoato de 3-metilbutila	19.395	1829	0,01

#### 4.4. Composição das Amostras de Óleo Fúsel Coletado da Usina, Destilado e Desumidificado

Na Tabela 4 estão representados os resultados obtidos em porcentagem em massa dos principais compostos identificados e quantificados nas amostras de óleo fúsel puro, destilado e desumidificado.

Tabela 4 – Composição média de óleo fúsel puro, destilado e desumidificado.

Compostos (%)	Fúsel Puro	Fúsel Destilado	Fúsel Desumidificado
Etanol	11,91	8,68	0,05
n-propanol	0,07	0,10	-
Isobutílico	1,21	1,96	2,67
n-butílico	0,02	0,02	0,03
n-pentanol	0,88	1,40	0,35
Álcool isoamílico	65,95	79,84	95,59
Hexanoato	0,11	0,05	0,01
3-metilbutila			
Ocatanoato	0,02	0,13	0,01
3-metilbutila			
Decanoato	0,01	0,02	0,01
3-metilbutila			
Dodecanoato	0,02	0,02	0,01
3-metilbutila			
<b>Teor de umidade</b>	<b>18,34</b>	<b>7,24</b>	<b>1,00</b>
<b>Total de álcoois</b>	<b>80,04</b>	<b>92,00</b>	<b>98,69</b>
<b>Total de ésteres</b>	<b>0,11</b>	<b>0,21</b>	<b>0,04</b>

Nas amostras de óleo fúsel puro, coletadas diretamente da usina, os compostos majoritários foram os alcoóis, perfazendo um total de 80,04 % da massa total identificada. Foram encontrados teores baixos de ésteres, em média 0,11 %, destacando-se os derivados do álcool isoamílico. O teor de umidade, calculado pelo método de Karl Fischer foi em média 18,34 %, valor considerado elevado para fabricação de biodiesel, sendo necessária a redução desta umidade por métodos de destilação e desumidificação. A reação de transesterificação para fabricação de biodiesel é uma reação reversível, logo o rendimento das reações dependerá do deslocamento do equilíbrio em favor dos ésteres. Com a presença de água a reação além de reversível, poderá formar compostos secundários, como sabão, da reação de saponificação.

Com o processo de destilação verificou-se um aumento na concentração dos alcoóis, perfazendo um total de 92,00 %. A concentração de

ésteres apresentou um ligeiro acréscimo, com um total de 0,21 %, devido possivelmente às reações que ocorreram no aquecimento durante a destilação, favorecendo a formação destes ésteres, derivados do álcool isoamílico. O teor de umidade foi em média 7,24 %, valor ainda elevado para fabricação de biodiesel.

Nas amostras de óleo fúsel desumidificado, o álcool majoritário identificado foi o isoamílico com média de 95,59 %, o que comprova a concentração deste álcool na fração desumidificada. O teor de alcoóis foi 98,69 % e o teor de ésteres 0,04 %. O teor de umidade reduziu para 1 % em média. Com estas características de baixa umidade, o óleo fúsel poderá fornecer um melhor rendimento na fabricação de biodiesel.

#### 4.5. Caracterização Físico-Química da Gordura Suína, Óleo de Soja e Mistura

Os compostos identificados na gordura suína e no óleo de soja foram identificados por comparação com uma mistura de padrões de ácidos graxos da marca Supelco, cujo cromatograma foi apresentado na Figura 24 do Anexo 3.

Na Figura 12 estão representados os compostos presentes na gordura suína.

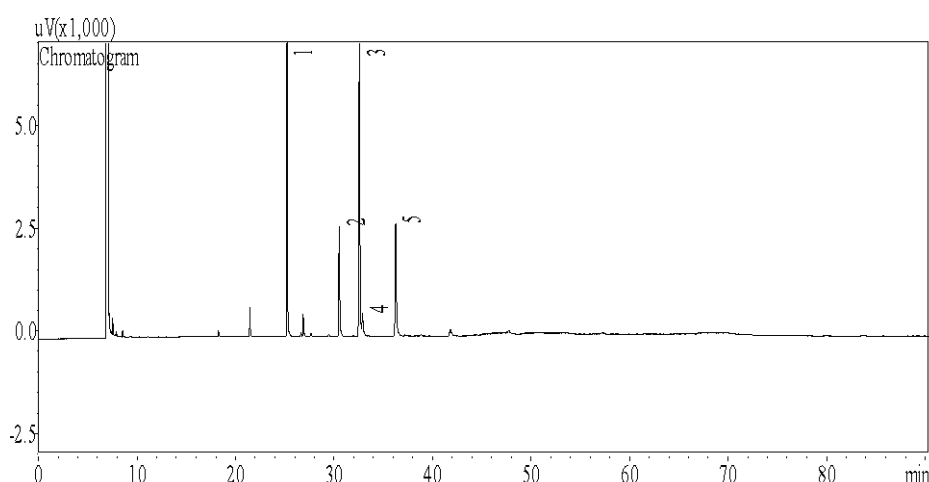


Figura 12 – principais ácidos graxos presentes na gordura suína.

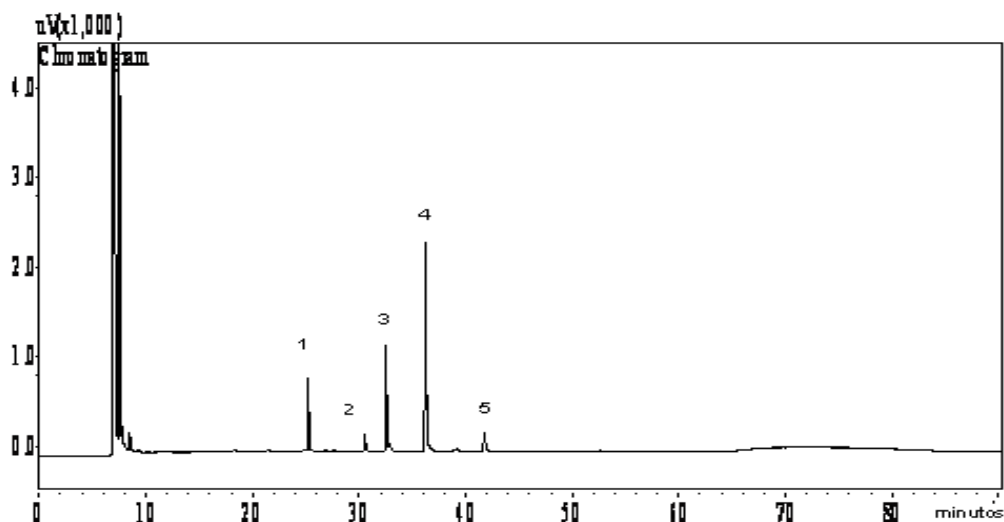
A Tabela 5 demonstra a composição da gordura suína, com os respectivos valores de tempo de retenção, área e concentração de cada ácido graxo identificado em g/100 g de amostra.

**Tabela 5 – Principais ácidos graxos presentes na gordura suína.**

Ácidos graxos	Tempo de retenção	Área	Concentração g/100g
Palmítico (16:0)	25.234	37653	25,73
Esteárico (18:0)	30.533	17976	12,28
Oléico (18:1)	32.583	60870	41,59
Não identificado	32.888	4986	3,41
Linoléico (18:1)	36.263	24870	16,99

A composição de ácidos graxos da gordura suína varia de acordo com uma série de fatores, dentre eles: raça, sexo, dieta e idade do animal. Os ácidos graxos saturados predominantes foram os ácidos, palmítico e esteárico, somando 38,01 g/100g. Segundo O'brien (1998), tanto a concentração como a posição de ácidos graxos saturados nos gliceróis, pode afetar o seu ponto de fusão, determinando sua consistência.

Na Figura 13 foram caracterizados compostos presentes no óleo de soja.



**Figura 13 – Principais ácidos graxos presentes no óleo de soja.**

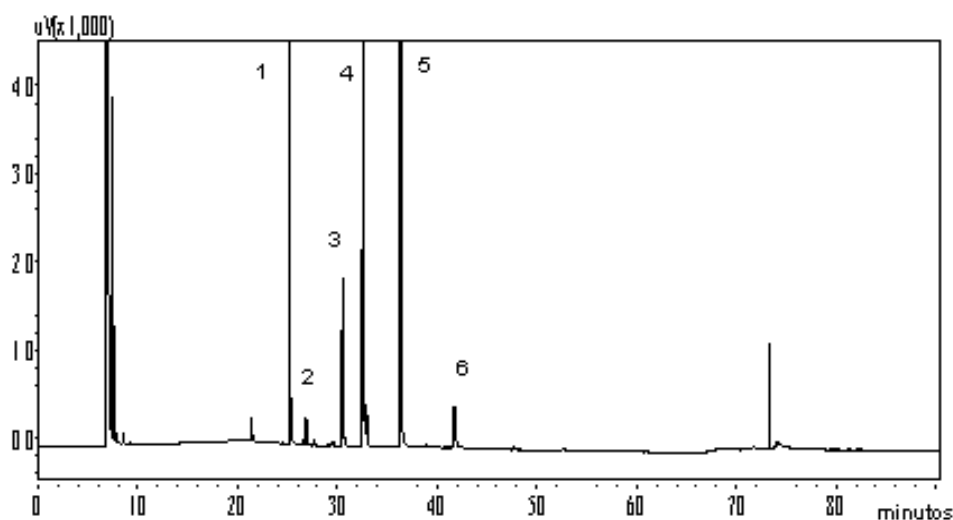
Na Tabela 6 estão relacionados os principais ácidos graxos encontrados no óleo de soja, com os respectivos valores de tempo de retenção, área e concentração em g/100 g de amostra.

**Tabela 6 – Compostos presentes no óleo de soja.**

Ácidos graxos	Tempo de retenção	Área	Concentração g/100g
Palmítico (16:0)	25.243	4371	11,26
Esteárico (18:0)	30.544	1373	3,54
Oléico (18:1)	32.529	9288	23,93
Linoléico (18:1)	36.251	21479	55,33
Linolênico (18:2)	41.762	2308	5,94

O óleo de soja é líquido em temperatura ambiente e apresenta em sua composição majoritariamente ácidos graxos insaturados, somando 85,10 g/100g. Entre os ácidos graxos, o mais concentrado em sua composição foi o linoléico, representando cerca 55 % (m/m) dos ácidos graxos totais identificados por cromatografia.

A Figura 14 demonstra a composição em ácidos graxos da mistura de 50 % (m/m) de gordura suína e 50 % (m/m) de óleo de soja.



**Figura 14 – Principais ácidos graxos presentes na mistura da gordura suína e óleo de soja.**

Observa-se na Tabela 7, os principais ácidos graxos encontrados na mistura de 50 % (m/m) da gordura suína e 50 % (m/m) de óleo de soja, com os respectivos valores de tempo de retenção, área e concentração em g/100 g de amostra.

**Tabela 7 – Compostos presentes na mistura de 50 % de banha de porco e 50 % de óleo de soja.**

<b>Ácidos graxos</b>	<b>Tempo de retenção</b>	<b>Área</b>	<b>Concentração g/100g</b>
Palmítico (16:0)	25.233	30129	18,45
Esteárico (18:0)	30.536	12871	7,88
Oléico (18:1)	32.577	52588	32,20
Não identificado	32.896	4140	2,50
Linoléico (18:1)	36.295	57569	35,25
Linolênico (18:2)	41.747	6014	3,68

Com a adição de óleo de soja na gordura suína houve uma redução no teor de ácidos graxos saturados em relação à gordura suína e concomitante aumento no teor de ácidos graxos insaturados, contribuindo para abaixar o ponto de fusão da matéria-prima, desejável para produzir biodiesel, sem comprometer sua fluidez.

#### **4.6. Análises Físico-Química das Amostras de Gordura Suína, Óleo de Soja e Mistura**

Na Tabela 8 encontram-se os valores das principais análises para caracterização físico-química da gordura suína, do óleo de soja e da mistura de 50 % (m/m).

Estas análises são de grande importância, pois a matéria-prima pode influenciar em diversas propriedades do biodiesel, como massa específica, fluidez, ponto de névoa e outras propriedades.

Os ácidos graxos são constituintes dos óleos e gorduras na forma de mono, di e triglicerídeos, uma grande quantidade de ácidos graxos livres indica que o produto está em acelerado grau de deterioração. A principal consequência disso é que o produto torna-se mais ácido, esta acidez é prejudicial ao rendimento da reação de transesterificação. O índice de acidez corresponde à quantidade (em miligramas) de base (KOH ou NaOH) necessária para neutralizar os ácidos graxos livres presentes em 1 grama de óleo ou gordura. Este teste pode refletir a eficiência de obtenção do biodiesel. De acordo com a resolução 42 da ANP, o valor máximo estipulado de índice de acidez em biodiesel é de 0,8 mg de KOH/g. Os resultados obtidos mostraram que o índice de acidez da gordura suína foi superior à do óleo de soja, mas

dentro dos padrões exigidos pela legislação vigente. Com a mistura da gordura suína e óleo de soja o valor foi de 0,07 mg de KOH/g, dentro da faixa estipulada pela ANP.

**Tabela 8 - Valores de média e desvio padrão das análises físico-químicas da gordura suína e do óleo de soja.**

Amostra	Índice de Acidez (mg de KOH/g)	Índice de Iodo (mg/g)	Ponto de fusão (°C)	Umidade (%)	Índice de saponificação (mg KOH /g)	Massa específica g/cm <sup>3</sup> (20°C)
Banha	0,10 ±0,03	55,45±0,90	40,00 ±0,15	0,30 ±0,05	192,45 ±0,89	0,89±0,65
Óleo de soja	0,04 ±0,01	125,50 ±0,55	- 20 °C *	0,03 ±0,01	190,60 ±0,45	0,91± 0,37
50 % de banha e 50 % de óleo de soja	0,07±0,02	91,0 ±0,30	28,00±0,20	0,15±0,03	190,54±0,50	0,90±0,25

Dados da literatura\* (O'Brien, 1998)

De acordo com o Codex Alimentarius (1993), o valor do índice de iodo para gordura suína varia de 55 a 65 mg/g, estando o índice de iodo da gordura suína dentro dos padrões estipulados pela legislação, com valores médios de 55,45 mg/g. O índice de iodo do óleo de soja estabelecido pela legislação brasileira varia de 120 a 143 mg/g (ANVISA, 1999). O índice de iodo da mistura, óleo de soja e gordura suína foi proporcional a quantidade de cada componente, com valor de 91 mg/g.

Um dos problemas de fabricar biodiesel com 100 % de gordura animal é quanto à fluidez do produto. A gordura suína apresentou ponto de fusão em 40 °C. Por esta razão a adição de óleo de soja, que tem um ponto de fusão menor que 0 °C, faz com que na mistura o ponto de fusão reduza para 28 °C; temperatura inferior à temperatura de reação utilizada no reator para produção do biodiesel. A determinação do teor de umidade é de grande

importância para garantir um bom rendimento na fabricação do biodiesel, deslocando o equilíbrio da reação para formação de ésteres, no caso de umidade próxima a zero. O óleo de soja utilizado foi o refinado tipo 1, que apresentou teor de umidade de 0,03 % m/m, dentro da normalidade, na banha a umidade foi superior, em torno de 0,3 % m/m, porém com a mistura da banha com óleo de soja, o teor de umidade caiu para 0,15 % m/m, ou seja, dentro dos padrões para fabricação de biodiesel.

Por definição, o índice de saponificação é expresso pelo número de miligramas de KOH necessários para neutralizar os ácidos graxos livres e saponificar um grama de gordura; quanto maior seu número, mais base será consumida. Os valores do índice de saponificação óleo de soja, gordura suína e da mistura de (50 % m/m) de cada apresentaram-se dentro dos padrões exigidos pela legislação para fabricação do biodiesel.

A massa específica é outro parâmetro de grande importância, pois afeta diretamente os parâmetros do biodiesel (SCHUCHARDT *et al.*, 1998). Com a mistura de óleo de soja e gordura suína, a massa específica a 20 °C foi de 0,90 g/cm<sup>3</sup>, valor considerado adequado para fabricação do biodiesel.

## 5. CONCLUSÃO

Os processos de destilação e desumidificação mostraram-se eficientes para redução dos teores de umidade e aumento na concentração dos alcoóis superiores nas amostras de óleo fúsel para utilização como fonte de álcool na fabricação do biodiesel experimental. Nas amostras de óleo fúsel desumidificado, o teor de umidade reduziu consideravelmente mais ainda apresentou um teor de 1 %. O álcool majoritário identificado foi o isoamílico, representando 95,59 % dos compostos totais identificados nos cromatogramas.

Ao adicionar óleo de soja na gordura suína houve uma redução no teor de ácidos graxos saturados e concomitante aumento no teor de ácidos graxos insaturados. Com isto a mistura permaneceu líquida na temperatura de reação para produção do biodiesel experimental, podendo ser utilizada sem comprometer a fluidez necessária ao processo.

## **CAPÍTULO 2**

### **PRODUÇÃO E ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS DO BODIESEL EXPERIMENTAL COM ÓLEO FÚSEL E GORDURA SUÍNA**

## 1. INTRODUÇÃO

O uso de matérias-primas alternativas é uma forma de reduzir custos de produção e tornar o biodiesel mais competitivo. O uso da gordura suína é importante para redução dos custos, além de reduzir a dependência da soja. O óleo fúsel é um resíduo gerado nas usinas de álcool, composto basicamente de alcoóis superiores. Após purificação e desumidificação pode ser utilizado como fonte de álcool na reação de transesterificação para produção de biodiesel.

O biodiesel é derivado de matérias-primas renováveis, além de ser biodegradável. Gera redução na emissão de enxofre, poluente presente em gases de exaustão.

O aumento na produção do biodiesel representará uma nova dinâmica para a agroindústria, com seu conseqüente efeito multiplicador em outros segmentos da economia, envolvendo óleos vegetais, gordura animal e mais os insumos e subprodutos da produção do éster.

O biodiesel é miscível com o diesel mineral em qualquer proporção. É importante destacar que esta mistura binária não pode ser denominada biodiesel. Muitas destas misturas são designadas por acrônimos como B5, que representa a mistura de 5 % de biodiesel no diesel mineral. Atualmente é esta a proporção de mistura permitida no Brasil.

Outra etapa importante deste capítulo foi à realização das análises físico-químicas do biodiesel produzido e comparação com limites estabelecidos pela Agência Nacional do Petróleo (ANP). Além do poder calorífico superior, que expressa a quantidade de energia disponível no combustível, muitas outras propriedades são igualmente importantes para demonstrar a adequação do biodiesel como combustível alternativo. O ponto de fluidez, a viscosidade cinemática, o ponto de fulgor e o ponto de névoa figuram entre as mais importantes dentre estas propriedades.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1. Objetivo Geral**

Desenvolver a viabilidade técnica de produção de biodiesel utilizando mistura óleo de soja e gordura suína com óleo fúsel proveniente de destilarias.

### **2.2. Objetivos Específicos**

Adequar a temperatura e o tempo de reação para um melhor rendimento na conversão da matéria-prima em ésteres;

Determinar a composição físico-química do biodiesel produzido experimentalmente.

## **3. MATERIAIS E MÉTODOS**

### **3.1. Otimização das Condições Reacionais para Produção de Biodiesel**

A reação de transesterificação para fabricação de biodiesel deve ser otimizada para uma maior conversão das matérias-primas em ésteres. Foram testadas as variáveis de temperatura e tempo de reação. Como fonte de gordura foi utilizada uma mistura de 50 % m/m de óleo de soja e gordura suína. O óleo fúsel foi adicionado na proporção molar de 1:6 em relação à quantidade de gordura. O catalisador utilizado foi a solução de metilato de sódio, na concentração de 1 % em relação à quantidade de gordura. As condições foram testadas de acordo com a Tabela 9. O reator foi um Erlenmeyer de 500 mL em banho-maria com sistema de agitação orbital. Após a reação as amostras foram submetidas à decantação por 24 horas e foram pesadas as fases, superior e inferior para determinar a melhor condição reacional. Cada condição reacional foi testada em três repetições.

**Tabela 9 – Condições reacionais na reação de transesterificação.**

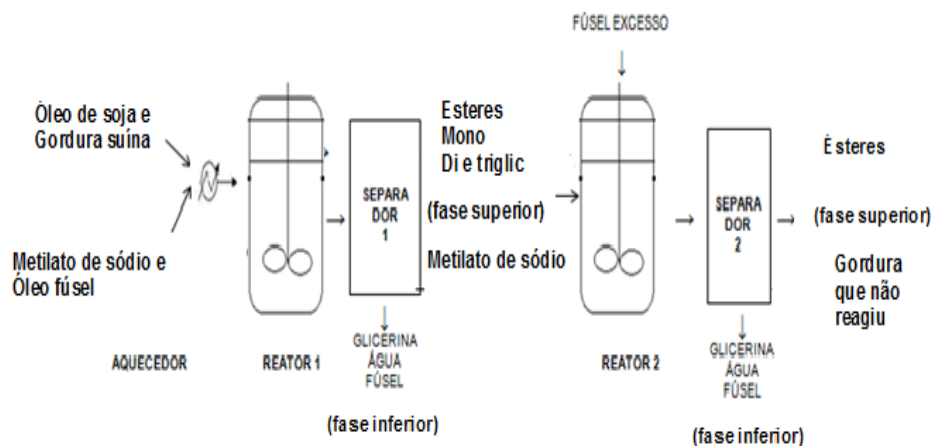
<b>Biodiesel</b>	<b>Solução Metilato de Sódio (% em gordura)</b>	<b>Mistura gordura suína/óleo de soja</b>	<b>Óleo Fúsel</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Tempo de Reação (horas)</b>
A	2 g	200 g	114,5 g	45	1
B	2 g	200 g	114,5 g	60	1
C	2 g	200 g	114,5 g	45 – 60	1
D	2 g	200 g	114,5 g	45	2
E	2 g	200 g	114,5 g	60	2
F	2 g	200 g	114,5 g	45 - 60	2

Após a otimização das variáveis reacionais o biodiesel foi produzido experimentalmente por um sistema com reatores em série, de acordo com a Figura 15.

No Reator 1, um Erlenmeyer de 500 mL, em um banho-maria com sistema de agitação orbital foi alimentado com 114,5 gramas de óleo fúsel desumidificado, pré-aquecido a 45 °C, juntamente com 2 gramas do catalisador, solução de metilato de sódio na concentração de 1 % m/m em relação à massa de gordura. Esta solução foi agitada por 15 minutos e após este período foram adicionadas 200 gramas de uma mistura de 50 % (m/m) de gordura suína e óleo de soja, pré-aquecida a 45°C, com agitação. Depois a mistura foi decantada por 10 minutos. Foram separadas e pesadas duas fases, sendo que a fase inferior do Reator 1 foi centrifugada a 5000 rpm (559 g), por 5 minutos a 25 °C para separação da glicerina e do óleo fúsel residual por diferença de densidade.

A fase superior do Reator 1 foi transferida para o Reator 2, um Erlenmeyer de 500 mL, em que foram adicionados mais 65 gramas de óleo fúsel desumidificado e 2 gramas do catalisador, solução metilato de sódio. A temperatura no banho-maria foi elevada até 60°C, perfazendo o tempo total de reação de 1 hora. A mistura foi decantada por 24 horas em funil de separação, sendo pesadas as fases, superior e inferior. A fase superior do

Reator 2 foi separada para purificação com bentonita. A fase inferior do Reator 2 foi centrifugada a 5000 rpm (559 g), por 5 minutos a 25 °C para separação da glicerina e do óleo fúsel residual por diferença de densidade.



**Figura 15 – Processo de produção do biodiesel experimental.**

### 3.2. Purificação dos Ésteres com Bentonita

A purificação do biodiesel ocorreu através da utilização de 5 % (m/v) de bentonita, para remoção de impurezas, principalmente sabão. O sistema ésteres/bentonita foi aquecido até 60°C sob agitação e na seqüência a bentonita foi separada por filtração pela ação da gravidade (NETO *et al.*, 2003). Para a purificação, utilizou-se papel de filtro quantitativo da marca J.Prolab em funil de separação, sendo que o processo ocorreu pela ação da gravidade. O papel de filtro utilizado apresentava as seguintes especificações: gramatura de 80g/m<sup>2</sup>; espessura de 12,5 centímetros.

### 3.3. Determinação do Rendimento do Biodiesel

A determinação do rendimento da reação de transesterificação foi realizada pela medida da quantidade da mistura de óleo de soja e gordura suína convertida em ésteres por análise cromatográfica.

### 3.4. Análises Físico-Químicas do Biodiesel

A caracterização físico-química das amostras do biodiesel produzido foi realizada de acordo com as normas internacionais ASTM, EM e as nacionais ABNT e NBR, conforme estabelecido pela ANP (Agência Nacional de Petróleo) na Tabela 10.

**Tabela 10 – Especificações para o biodiesel no Brasil (Dados da ANP, 2009).**

<b>CARACTERÍSTICA</b>	<b>UNIDADE</b>	<b>LIMITE</b>	<b>MÉTODO</b>
Massa específica a 20 °C	g/cm <sup>3</sup>	0,85 – 0,90	ABNT/NBR 7148/14065
Viscosidade cinemática a 40 °C	mm <sup>2</sup> /s	3,0 – 6,0	ABNT 10441
Teor de água (máximo)	mg/Kg	500	ASTM D 6304
Ponto de fulgor (mínimo)	°C	100	ABNT 14598
Ésteres (mínimo)	% massa	96,5	ASTM 6584
Índice de acidez (máximo)	mg de KOH/g	0,50	ABNT 14448
Glicerol total (máximo)	% massa	0,25	ASTM 6584

### 3.5. Poder Calorífico Superior

O poder calorífico superior estima a quantidade de energia disponível no combustível e que é determinada analiticamente pela energia liberada em uma câmara de combustão. Essa análise foi realizada pelo Método ASTM D 240:2002, as análises foram conduzidas pelo TECPAR, laboratório especializado em análises de biodiesel, localizado em Curitiba-PR. As amostras foram acondicionadas em frascos de vidro, devidamente embaladas e enviadas para a análise.

### 3.6. Preparo das soluções analíticas

A quantificação dos compostos foi realizada pelo método do padrão externo. Foram preparadas curvas de calibração para cada um dos padrões pela injeção de cada padrão em diferentes concentrações. A equação da reta e o coeficiente de determinação foram obtidos pela construção do gráfico, área do pico *versus* concentração, analisado por regressão linear. Os pontos utilizados para construção da curva estão demonstrados na Tabela 11. Os reagentes utilizados foram todos de grau para análises cromatográficas. Foram utilizadas soluções estoque de monooleína (monoglicerídeos), dioleína (diglicerídeos), trioleína (triglicerídeos) da marca Sigma-Aldrich, palmitato de butila, estearato de butila, linoleato de butila, oleato de butila (Merck) e glicerina (Sigma-Aldrich). Todas as análises foram realizadas em três repetições.

**Tabela 11 – Concentrações dos padrões utilizados para construção das curvas de calibração em mg/L.**

<b>Padrões</b>	<b>Ponto 1</b>	<b>Ponto 2</b>	<b>Ponto 3</b>	<b>Ponto 4</b>	<b>Ponto 5</b>
<b>Monooleína</b>	60	150	300	450	600
<b>Dioleína</b>	60	150	300	450	600
<b>Trioleína</b>	150	300	450	600	1200
<b>Palmitato de butila</b>	50	100	200	400	800
<b>Esterato de butila</b>	50	100	200	400	800
<b>Oleato de Butila</b>	100	200	400	800	1400
<b>Linoleato de butila</b>	100	200	400	800	1400
<b>Glicerina</b>	15	60	120	240	360

### 3.7. Preparação das amostras e padrões para injeção

Foram pesados 100 miligramas da solução padrão e da fase superior do biodiesel e adicionados 100 µL de metil-N-trimetilsililtrifluoroacetamida MSTFA, a solução foi agitada por 20 minutos para ocorrer a reação de silição e adicionada de 8 mL de n-heptano posteriormente (ASTM 6584).

### **3.8. Análise dos Ésteres, Mono, Di e Triglicerídeos Presentes no Biodiesel**

As análises foram realizadas utilizando cromatógrafo a gás da marca Shimadzu, modelo GC 2010, equipado com detector de ionização de chama (FID) e injetor *on column*. A coluna cromatográfica empregada foi HT5, 5 % fenil polisiloxano – carbono, da marca SGE, dimensões (25 m x 0,32 mm id x 0,25 µm) de espessura do filme da fase estacionária. A programação de temperatura para o forno foi à seguinte: temperatura inicial de 45°C por 1 minuto, elevada até 180 °C a uma taxa de 15 °C/minuto. A temperatura foi elevada para 230 °C a uma taxa de 7 °C/minuto, permanecendo nesta temperatura por 10 minutos. A temperatura foi elevada para 380 °C a uma taxa de 10 °C/minuto, permanecendo nesta temperatura por 10 minutos; perfazendo um tempo de corrida de 41,80 minutos. As temperaturas do injetor e detector foram de 380 °C. A injeção direta das amostras foi realizada no modo *on column*, injetando-se 1 µL de amostra. A vazão da coluna foi de 1,2 mL/minuto. Os gases hidrogênio e ar sintético foram empregados para chama do detector. O gás de arraste utilizado foi hélio, em uma vazão de 30 mL/minuto. A vazão do ar sintético foi de 300 ml/minuto e a vazão do hidrogênio foi de 30 mL por minuto (adaptado da ASTM 6584).

### **3.9. Estudo da Viscosidade do Biodiesel Experimental**

A determinação da viscosidade cinemática foi realizada em um viscosímetro do tipo Ostwald de capilar 100, da marca Schott, de capacidade de 10,0 mL, na temperatura de 40°C, mantida constante em um banho-maria. Com auxílio de uma pêra de borracha, promoveu-se a subida do líquido até cerca da metade do bulbo mais alto deixando-o escoar e medindo-se o tempo gasto para percorrer da primeira até a segunda marca no segundo bulbo. A constante do aparelho foi calculada através dos dados do tempo gasto pela água deionizada para percorrer todo caminho pré-determinado. As medidas da viscosidade cinemática das amostras foram realizadas da mesma forma (ATKINS, 2009).

Foram realizadas análises da tensão de cisalhamento e taxa de deformação do biodiesel experimental, nas temperaturas de 25 e 30 °C, com a utilização de um viscosímetro rotacional, modelo analógico da marca Brookfield (SCHRAMM,2006).

Estas análises mais detalhadas foram realizadas para verificar a influência da utilização do óleo fúsel na viscosidade do biodiesel, visto que esta aumenta com o tamanho da cadeia (número de átomos de carbono) e com o grau de saturação. Esta regra também é verdadeira para o álcool empregado na reação, porque a viscosidade dos ésteres etílicos é ligeiramente superior àquela dos ésteres metílicos (RAMOS *et al.*, 2006).

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. Otimização das Condições Reacionais

A Tabela 12 demonstra o resultado médio da quantidade pesada da fase superior e inferior, perda e rendimento a partir das condições reacionais testadas.

**Tabela 12 – Resultado da otimização das condições reacionais para fabricação de biodiesel.**

Amostra Biodiesel	Fase superior (gramas)	Fase Inferior (gramas)	Perda (gramas)	Rendimento (%)
A	142,72	172,56	1,22	45,13
B	181,71	133,65	1,14	57,41
<b>C</b>	205,69	109,77	1,05	<b>64,99</b>
D	164,22	151,16	1,12	51,89
E	170,99	144,34	1,17	54,03
F	185,47	130,00	1,03	58,60

As condições reacionais representada pela amostra **C** apresentaram um melhor rendimento, calculado pela relação entre a fase superior formada e a quantidade de matéria-prima utilizada para fabricação do biodiesel experimental. A Figura 16 demonstra a formação das fases superiores e inferiores, após decantação em funil de capacidade de 500 mL.



Figura 16 - Amostra de biodiesel em funil de decantação.

#### 4.2. Produção do Biodiesel Experimental

O biodiesel foi produzido experimentalmente por um sistema de reatores em série, os resultados com as médias da quantidade da fase superior, fase inferior, rendimento em ésteres e gordura que não reagiu estão representados na Tabela 13.

Tabela 13 – Resultados do biodiesel experimental, média de três repetições.

BIODIESEL EXPERIMENTAL	Reator 1	Reator 2
Óleo adicionado Reator 1 ( g )	200,0	-
Óleo fúsel purificado adicionado Reator 1 ( g )	114,5	-
Catalisador adicionado Reator 1 ( g )	2,0	-
Material Total no reator 1 ( g )	<b>316,5</b>	-
Fase superior separada Reator 1(g)	205,92	-
Fase inferior separada Reator 1 (g)	108,15	-
Perdas Reator 1 (g)	2,43	-
Fase superior transferida reator 1 para reator 2	-	205,92
Óleo adicionado Reator 2 ( g )	-	0,00
Óleo fúsel purificado adicionado Reator 2 ( g )	-	65,00
Catalisador adicionado Reator 2 ( g )	-	2,00
Material Total no reator 2 ( g )	-	272,92
Fase superior separada Reator 2(g)	-	178,35
Fase inferior separada Reator 2 (g)	-	92,77
Perdas no Reator 2 (g)	-	1,80
Fase superior do Reator 2 após filtração bentonita (g)	-	<b>165,88</b>
Perdas na purificação da fase superior do reator 2 (g)	-	12,47

Após reagir 200 gramas da mistura óleo de soja e gordura suína com 114,5 gramas de óleo fúsel desumidificado e 2 gramas de catalisador metilato de sódio foram formadas duas fases no Reator 1. A fase superior composta por biodiesel e gordura que não reagiu na quantidade de 205,92 gramas e a fase inferior composta principalmente por glicerina e resíduo de óleo fúsel foi separada na quantidade de 108,15 gramas. A fase superior do Reator 1 seguiu para reagir novamente no reator 2, juntamente com mais 65 gramas de óleo fúsel e 2 gramas do catalisador metilato de sódio. Após a reação foram formadas duas fases novamente. A fase superior do Reator 2, composta por ésteres e gordura, na quantidade de 178,35 gramas foi purificada com 5 % m/v de bentonita, produzindo 165,88 gramas de “biodiesel”. Esta fração purificada foi utilizada para as análises físico-químicas e de composição do biodiesel experimental. E a fase inferior foi separada na quantidade de 92,77 gramas, composta basicamente por glicerina e óleo fúsel que não reagiu. O rendimento foi calculado considerando a massa de biodiesel produzido pela massa de gordura na alimentação do reator.

As fases inferiores do reator 1 e reator 2 foram centrifugadas a 5000 rpm (559 g), por 5 minutos a 25 °C para separação da glicerina e óleo fúsel. A Tabela 14 demonstra estes resultados e a densidade de cada fração.

**Tabela 14 – Resultado da centrifugação da fase inferior separada do biodiesel experimental.**

<b>Fase Inferior</b>	<b>Quantidade (g)</b>	<b>Massa (Fase mais densa) gramas</b>	<b>Massa Fase menos densa gramas</b>	<b>Densidade (fase mais densa) g/cm<sup>3</sup></b>	<b>Densidade (fase menos densa) g/cm<sup>3</sup></b>
<b>Reator 1</b>	107,80	77,80	30,00	1,26	0,82
<b>Reator 2</b>	92,70	44,93	47,77	1,27	0,82

#### 4.3. Composição do biodiesel experimental por cromatografia a gás

A Figura 17 mostra a composição média da fase superior do Reator 1, composto por ésteres, glicerina, mono, di e triglicerídeos.

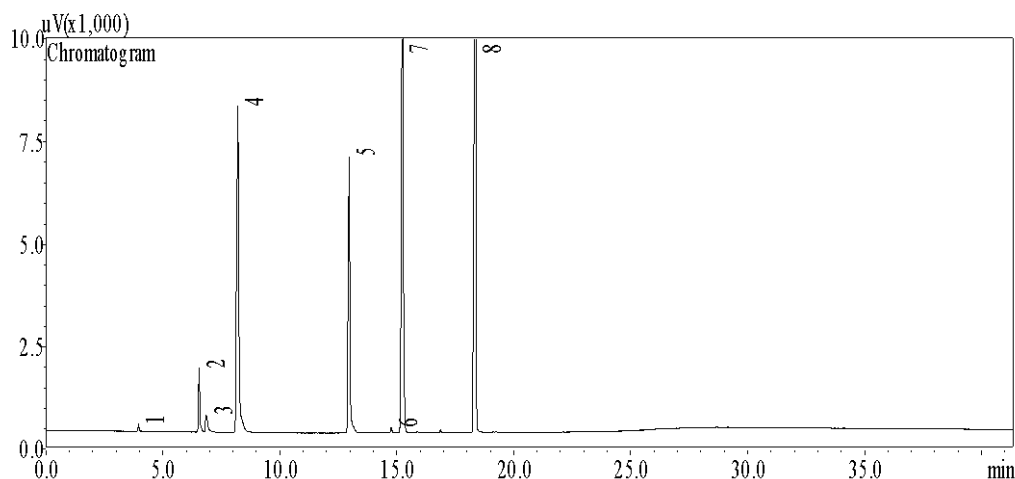


Figura 17 - Cromatograma da fase superior do Reator 1.

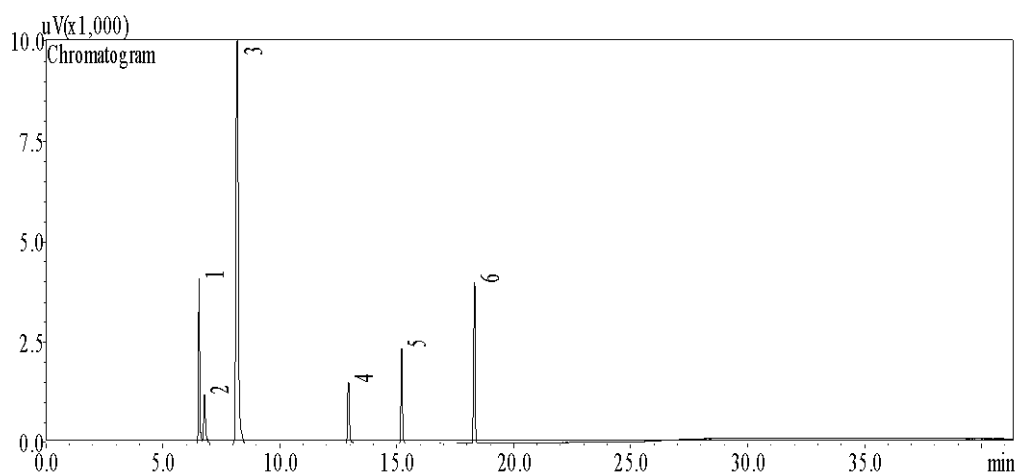
Na Tabela 15 encontra-se o tempo de retenção, a área e concentração em g/100 g de cada composto identificado no biodiesel experimental do Reator 1.

Tabela 15 – Composição média da fase superior do Reator 1.

COMPOSTO	T. R.	ÁREA	CONCENTRAÇÃO g/100g
1-Glicerol	3.954	526	1,05
2-Éster 1	6,544	6750	6,05
3-Éster 2	6.849	2518	2,57
4-Éster 3	8.189	50794	19,85
5-Monooleína	12.953	32800	12,81
6-Não identificado	14.766	476	-
7-Diglicerídeos	15.247	74348	24,98
8-Triglicerídeos	18.353	104211	32,70
<b>Ésteres</b>	-	-	<b>28,47</b>
<b>Não Ésteres</b>	-	-	<b>71,53</b>

De acordo com a Tabela 15, a quantidade de ésteres foi de 28,47 g/100g, a soma da gordura que não reagiu, incluindo mono, di e triglicerídeos foi de 70,49 g/100 g e quantidade de glicerina foi de 1,05 g/100 g de amostra.

A Figura 18 mostra a composição média da fase superior do Reator 2, purificada com bentonita (biodiesel experimental).



**Figura 18 – Cromatograma da composição do reator 2.**

Na Tabela 16 encontra-se a quantidade de ésteres e gordura que não reagiu no biodiesel experimental no reator 2.

**Tabela 16 – Composição média da fase superior do reator 2.**

COMPOSTO	T. R.	ÁREA	CONCENTRAÇÃO g/100g
1-Éster 1	6,541	17721	21,73
2-Éster 2	6.775	8138	11,04
3-Éster 3	8.162	70840	46,16
4-Monooleína	12.939	8009	5,50
5-Diglicerídeos	15.238	11532	6,27
6-Triglicerídeos	18.371	16000	8,96
<b>Ésteres</b>	-	-	<b>78,93</b>
<b>Não Ésteres</b>	-	-	<b>20,73</b>

De acordo com a Tabela 16 de composição média da fase superior do Reator, purificada com bentonita, a quantidade de ésteres foi de 78,93 g/100g, a soma da gordura que não reagiu, incluindo mono, di e triglicerídeos foi de 20,73 g/100 g.

Verifica-se que no Reator 1, a quantidade de 200 gramas de óleo adicionada ao óleo fúsel produziu 206 gramas de fase superior das quais 28,47 % eram ésteres, ou seja 200 gramas de matéria-prima produziram  $(205,92 \times 0,2847) = 57,2$  g de ésteres. Já no Reator 2, segundo a Tabela 13 foram produzidos 165,88 gramas de fase superior sendo 78,93 % ésteres, ou

seja,  $(165,88 \times 0,7893) = 130,93$  gramas de ésteres. O rendimento de 78,93 % do processo de transesterificação pode ser considerado baixo para fabricação de biodiesel. Sendo assim o produto obtido na reação não pode ser denominado pela legislação como biodiesel, pois não apresenta o teor mínimo de ésteres exigido pela ANP que é de 96,5 % m/m. O produto desta reação será denominado “biodiesel experimental”.

#### 4.4. Análise Físico-Química das Amostras de Biodiesel de Óleo Fúsel

Na Tabela 17 encontram-se os valores das principais análises físico-químicas para caracterização do biodiesel. Estas análises são de grande importância, pois determinam diversas propriedades do biodiesel experimental, como massa específica, viscosidade cinemática a 40 °C, teor de éster e outras propriedades estabelecidas pela Agência Nacional do Petróleo.

**Tabela 17 – Especificações para o biodiesel experimental.**

<b>Característica</b>	<b>Biodiesel experimental</b>	<b>Limite</b>	<b>Método</b>
Massa específica a 20 °C	0,91 g/cm <sup>3</sup>	0,85 – 0,90 g/cm <sup>3</sup>	ABNT/NBR 7148/14065
Viscosidade cinemática a 40 °C	6,5 mm <sup>2</sup> /s	3,0 – 6,0 mm <sup>2</sup> /s	ABNT 10441
Teor de água (máximo)	400 mg/Kg	500 mg/Kg	ASTM D 6304
Ponto de fulgor (mínimo)	135 °C	100 °C	ABNT 14598
Ésteres (mínimo)	78,93 % massa	96,5 % massa	ASTM 6584
Índice de acidez (máximo)	0,07 mg de KOH/g	0,50 mg de KOH/g	ABNT 14448
Glicerol total (máximo)	-	0,25 % massa	ASTM 6584

A determinação do teor de umidade é de grande importância dentro dos padrões de qualidade do biodiesel para que este fator não venha a prejudicar propriedades como desempenho do motor, qualidade das emissões da queima, segurança, transporte e possíveis degradações do produto durante o processo de estocagem. O teor de umidade do biodiesel experimental foi em média 400 mg/Kg, este valor encontra-se dentro dos padrões exigidos pela ANP com umidade máxima em 500 mg/Kg.

O valor da massa específica a 20 °C encontrado no biodiesel experimental foi 0,91 g/cm<sup>3</sup>, valor este que diferiu ligeiramente dos padrões da ANP, limite estabelecido entre 0,85 a 0,90 g/cm<sup>3</sup> a 20 °C. Uma explicação é que o biodiesel foi fabricado com óleo fúsel, que é mais denso que o metanol e o etanol. Outra explicação é a quantidade de óleo e gordura que não reagiu contribuindo neste aumento da densidade. Entretanto esta variação foi pequena, se levar em consideração que o biodiesel é adicionado ao diesel mineral, esta diferença pode não comprometer a qualidade do combustível na queima nos motores de combustão. Testes deverão ser realizados para comprovar esta situação.

O ponto de fulgor é uma propriedade determinante do grau de inflamabilidade do biodiesel. Indica a temperatura mínima na qual o biodiesel forma com o ar uma mistura inflamável. O ponto de fulgor do biodiesel experimental, em torno de 135 °C, valor dentro dos limites estabelecidos pela ANP (mínimo 100 °C). O fato de ter mono, di e triglicerídeos que não reagiram no produto final pode contribuir para este aumento no ponto de fulgor.

O índice de acidez do biodiesel experimental foi de 0,07 mg de KOH/g de amostra, dentro dos limites estabelecidos pela ANP.

O teor de glicerol total foi medido no reator 1, ou seja, antes da purificação com solução 5 % m/v de bentonita. O valor encontrado foi de 1,05 g/100 g de amostra, fora dos padrões exigidos pela ANP, que é máximo 0,25 %. No reator 2, após a purificação com bentonita não foi detectado pela metodologia ASTM 6584.

#### **4.5. Poder Calorífico Superior do biodiesel experimental**

O poder calorífico determina a quantidade de energia que está disponível no combustível e que é liberada na câmara de combustão, através de uma reação química. Quanto maior for o poder calorífico, maior é a energia do combustível. Este parâmetro é de extrema importância na determinação do consumo previsto de biodiesel e é utilizado para comparar diferentes combustíveis.

Na Tabela 18 estão os valores de média e desvio padrão do poder calorífico das amostras de biodiesel fabricado experimental, que foi comparado com um biodiesel de referência.

**Tabela 18 - Poder calorífico superior (J/g) das amostras de biodiesel**

<b>AMOSTRAS</b>	<b>PODER CALORÍFICO SUPERIOR (KJ/Kg)</b>
Biodiesel de óleo fúsel	38,93±0,05
Biodiesel (Referência)	39,11

A ANP determina uma série de características do biodiesel a ser comercializado no Brasil. Porém, não está especificado o poder calorífico superior. Segundo Peres *et al.* (2007), o valor do poder calorífico superior do biodiesel produzido com óleo de soja e metanol é 39,110 KJ/Kg.

A partir dos valores de média e poder calorífico superior obtidos para as amostras de biodiesel, observou-se que os valores de 38,93 KJ/Kg encontrados no biodiesel experimental foram bem próximos ao do biodiesel de referência, fabricado com óleo de soja por via metílica.

#### **4.6. Ponto de Névoa do biodiesel experimental**

Outra característica física do biodiesel, de fundamental importância na avaliação da qualidade carburante, diz respeito ao ponto de névoa, que corresponde à temperatura inicial de cristalização do biodiesel. Tal efeito influencia negativamente o sistema de alimentação do motor e o filtro de combustível. Este efeito é maior quando o motor é acionado a frio sob condições de baixas temperaturas.

Nas amostras de biodiesel fabricadas com o uso da gordura suína em substituição parcial do óleo de soja, possui em sua composição, grande parte de ácidos graxos saturados, como esteárico e palmítico, que tem facilidade de solidificação, o que provocou um aumento do ponto de névoa e entupimento a frio. Testes mais específicos deverão ser efetuados para verificar a influência deste aumento do ponto de névoa no desempenho dos motores dos veículos.

O biodiesel experimental apresentou um ponto de névoa de 12 °C, superior ao de um biodiesel fabricado por via metílica, com metodologia tradicional, com ponto de névoa de 10 °C.

Uma alternativa para utilizar o biodiesel de óleo fúsel e gordura suína em motores de combustão é a adição de um aditivo que possa resolver esse problema do ponto de névoa e entupimento do motor a frio. Mas este problema é minimizado quando o biodiesel é adicionado ao diesel nas misturas de combustíveis para combustão nos motores.

#### **4.7. Estudo da Viscosidade do Biodiesel Experimental**

Os valores de média e desvio padrão da viscosidade cinemática do biodiesel experimental encontram-se na Tabela 19 e podem ser comparados também com um biodiesel fabricado por via metílica, que tem viscosidade cinemática a 40 °C em torno de 5,1 mm<sup>2</sup>/s e com um óleo diesel mineral, cuja viscosidade cinemática a 40 °C é em torno de 3,2 mm<sup>2</sup>/s. Em relação ao diesel do petróleo, o biodiesel experimental apresentou valores de viscosidade mais altos.

A ANP estabelece a viscosidade cinemática a 40 °C como padrão mínimo 3,0 e máximo 6,0 mm<sup>2</sup>/s. O biodiesel experimental apresentou um valor ligeiramente mais alto. A viscosidade é um dos problemas mais evidentes no biodiesel fabricado com gordura animal e ou uma fonte de álcool com cadeia maior, como é o caso do óleo fúsel. Os ésteres formados nessa reação de transesterificação com óleo de fúsel são mais viscosos devido à forte influência da cadeia carbônica maior do álcool isoamílico (álcool majoritário) na composição do óleo fúsel. Outro fator responsável

pelo aumento da viscosidade no biodiesel experimental foi a presença de mono, di e triglicerídeos que não reagiram no produto final.

Para uma melhor elucidação desse resultado foi necessário realizar análises mais detalhadas da viscosidade do biodiesel experimental. A partir dos dados coletados do viscosímetro rotacional foram feitas curvas de tensão de cisalhamento x taxa de deformação (curva de escoamento) e curva de viscosidade x taxa de deformação (curva de viscosidade). Através destas curvas tornou-se possível fazer uma análise comparativa entre o comportamento das amostras a 25 e 30 °C.

Na Tabela 19 estão representados os resultados da tensão de cisalhamento e da taxa de deformação na temperatura de 25 °C. O valor da viscosidade dinâmica do biodiesel experimental a 25 °C foi de 7,1 N/m<sup>2</sup>.

**Tabela 19 – Dados de tensão de cisalhamento e taxa de deformação do biodiesel experimental a 25 °C.**

<b>Velocidade (rpm)</b>	<b>Tensão de cisalhamento (dinas.cm<sup>2</sup>)</b>	<b>Taxa de deformação (s<sup>-1</sup>)</b>
30	0,14	37,60
40	0,16	45,35
50	0,18	54,78
60	0,23	66,78
70	0,25	89,77
80	0,29	99,09
90	0,35	108,45
100	0,38	120,67

O valor da viscosidade dinâmica do biodiesel experimental a 30 °C foi de 6,9 N/m<sup>2</sup>. Na Tabela 20 estão representados os resultados da tensão de cisalhamento e da taxa de deformação na temperatura de 30 °C.

**Tabela 20 – Dados de tensão de cisalhamento e taxa de deformação do biodiesel experimental a 30 °C.**

<b>Velocidade (rpm)</b>	<b>Tensão de cisalhamento (dinas.cm<sup>2</sup>)</b>	<b>Taxa de cisalhamento</b>
30	0,10	30,40
40	0,12	37,36
50	0,15	44,78
60	0,17	54,70
70	0,21	78,60
80	0,24	85,01
90	0,29	95,94
100	0,35	100,45

Na temperatura de 30 °C a viscosidade foi menor que a 25 °C, não ocorreu variação da viscosidade com a taxa de deformação nem em função do tempo, caracterizando um comportamento newtoniano, na tensão de cisalhamento aplicada.

Outra forma de cálculo é pela expressão indicada pela Equação 1, que converte viscosidade dinâmica em cinemática.

$$v = \mu / \rho \quad (1)$$

$v$  (viscosidade cinemática), unidade (mm<sup>2</sup>/s)

$\mu$  (viscosidade dinâmica), unidade (10<sup>-3</sup> N/m<sup>2</sup>)

$\rho$  (densidade), unidade g/cm<sup>3</sup>

As Tabelas 21 e 22 demonstram os resultados encontrados de viscosidade cinemática, a partir do cálculo de viscosidade dinâmica.

**Tabela 21 - Valores de viscosidade cinemática do biodiesel experimental a 25 °C.**

<b>AMOSTRAS</b>	<b>Viscosidade dinâmica (N/m<sup>2</sup>)</b>	<b>Densidade (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>Viscosidade cinemática (mm<sup>2</sup>/s)</b>
Biodiesel Experimental	7,1	0,89	7,9
Biodiesel(Referência)	3,3	0,84	3,9
Diesel (Referência)	3,0	0,85	3,5

(RAMOS *et al.*,2006)

**Tabela 22 - Valores de viscosidade cinemática do biodiesel experimental a 30°C.**

<b>AMOSTRAS</b>	<b>Viscosidade dinâmica (N/m<sup>2</sup>)</b>	<b>Densidade (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>Viscosidade cinemática (mm<sup>2</sup>/s)</b>
Biodiesel Experimental	6,9	0,89	7,7
Biodiesel (Referência)	3,1	0,84	3,5
Diesel (Referência)	3,0	0,85	3,5

(RAMOS *et al.*,2006)

Os valores de viscosidade considerados altos eram esperados devido ao tamanho da cadeia carbônica do biodiesel fabricado com óleo fúsel e a quantidade de óleo e gordura que não reagiram no produto final. Estudos posteriores são necessários para verificar se estas altas viscosidades podem prejudicar o mecanismo de atomização do jato de combustível e o funcionamento do sistema de injeção do veículo automotor. Tem que ser levado em consideração que o biodiesel vai ser adicionado ao diesel mineral, o que pode minimizar este problema.

## 5. CONCLUSÕES

As condições reacionais representada pela amostra C apresentaram um melhor rendimento, calculado pela relação entre a fase superior formada e a quantidade de matéria-prima utilizada para fabricação do biodiesel experimental.

O biodiesel experimental teve um menor rendimento em ésteres comparado com valores teóricos de um biodiesel convencional produzido por via metálica com óleo de soja. O tempo de reação para produção do biodiesel foi de 1 hora, sendo que a temperatura inicial foi 45 °C e a temperatura de saída do reator 60 °C.

Com a purificação com bentonita ocorreu uma concentração dos ésteres para 78,93 g/100 g. Os ésteres do biodiesel experimental apresentaram cadeia longa.

O teor de umidade e o índice de acidez do biodiesel experimental apresentaram-se dentro dos limites estabelecidos pela ANP.

A massa específica a 20 °C diferiu ligeiramente dos padrões da ANP, devido provavelmente ao tamanho da cadeia de carbono deste biodiesel e a quantidade de mono, di e triglicerídeos que não reagiram; mesmo após a purificação com bentonita 5 % (m/v). Estudos devem ser desenvolvidos para verificar a influência desta na qualidade do combustível na queima nos motores de combustão.

O poder calorífico superior das amostras fabricadas com biodiesel de óleo fúsel foram semelhantes aos valores encontrados na literatura para

biodiesel fabricado com óleo de soja e metanol. O ponto de fulgor do biodiesel experimental, em torno de 135 °C encontra-se dentro dos limites estabelecidos pela ANP, cujo mínimo é 100 °C. Um fator que contribuiu para este aumento no ponto de fulgor foi à fração de óleo de gordura residual presente no produto final.

O biodiesel experimental apresentou ponto de névoa superior ao de um biodiesel fabricado por via metílica. Uma possibilidade de amenizar este problema é a adição do biodiesel na mistura com óleo diesel (BX), ou com o uso de um aditivo que possa melhorar esta propriedade.

As amostras do biodiesel experimental apresentaram um valor mais elevado de viscosidade cinemática a 40 °C, comparada com o diesel de petróleo e um biodiesel de referência, fabricado com óleo de soja por via metílica. Uma das razões para estes valores mais elevados da viscosidade é devido ao tamanho da cadeia carbônica do biodiesel fabricado com óleo fúsel. Outro fator que contribuiu para este aumento da viscosidade foi à presença de mono, di e triglicerídeos que não reagiram no produto final.

De acordo com os resultados obtidos curvas de fluxo de viscosidade e escoamento as amostras de biodiesel de óleo fúsel testadas apresentaram comportamento reológico Newtoniano. A determinação das curvas de fluxo e de viscosidade revelou-se um método rápido e eficiente para estudar o comportamento reológico das amostras estudadas.

O produto obtido da caracterização físico-química da reação de transesterificação do óleo de soja e da gordura suína com óleo fúsel não pode ser denominado biodiesel, pois não atingiu teor mínimo de ésteres, viscosidade, massa específica estabelecidos pela Agência Nacional do Petróleo.

## **CAPÍTULO 3**

### **ANÁLISE DE VIABILIDADE ECONÔMICO-FINANCEIRA PARA IMPLANTAÇÃO DE USINA DE BODIESEL**

## 1. INTRODUÇÃO

A análise econômico-financeira é importante na determinação da rentabilidade de um projeto, além de inferir sobre os riscos que podem estar relacionados à sua implantação. Ela retrata a análise financeira do projeto com a necessidade de investimentos, custos de produção e variáveis econômicas que permitem a comprovação da viabilidade econômica do projeto.

É importante realizar essas análises de forma integrada entre os elos desde a produção agrícola até a industrial, já que na produção do biodiesel uma questão chave é o preço das matérias-primas, em destaque o preço do óleo de soja e da gordura animal. Outra preocupação é o gasto com insumos, que inclui a fonte de álcool e o gasto energético.

Para realização destes cálculos é de grande importância o conhecimento das operações unitárias em uma planta de biodiesel, bem como os respectivos consumos de energia associados a estas operações.

As informações levantadas junto ao balanço de massa e energia possibilitam a determinação dos coeficientes técnicos da reação de transesterificação para fabricação do biodiesel. Os dados coletados são essenciais para o cálculo dos indicadores de viabilidade econômica de uma usina de biodiesel.

As informações obtidas permitem determinar as diferenças entre processo e tecnologias de produção, bem como do consumo de insumos a partir de matérias-primas distintas e da fabricação com óleo fúsel ou metanol. Além disso, este trabalho gera maior confiança e qualidade nos dados no momento da tomada de decisão.

A determinação destas informações não só são importantes quanto à caracterização de aspectos técnicos dos processos, bem como da determinação de resultados econômicos.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1. Objetivo Geral**

Determinar a viabilidade econômico-financeira para do produto da reação de transesterificação do óleo de soja e gordura suína com óleo fúsel em escala industrial.

### **2.2. Objetivos Específicos**

Realizar os balanços de massa e energia do produto da reação de transesterificação do óleo de soja e gordura suína com óleo fúsel e comparar o gasto energético com um biodiesel de referência simulado por via metílica com óleo de soja;

Determinar indicadores financeiros para auxiliar na tomada de decisão do projeto de uma usina com o produto da reação de transesterificação do óleo de soja e gordura suína com óleo fúsel em escala industrial.

### **3. MATERIAIS E MÉTODOS**

#### **3.1. Balanço de Massa e Energia do Biodiesel**

O balanço de massa foi necessário para calcular os coeficientes técnicos dos produtos gerados na reação de transesterificação para produção de ésteres. Os dados coletados foram utilizados como coeficientes de consumo para a análise de viabilidade econômica.

Os dados foram coletados com base em ensaios laboratoriais, complementados com informações de unidades em escala comercial, de forma a comparar os balanços de massa e energia na produção de ésteres.

Nos cálculos do produto, como fonte de álcool foi utilizado óleo fúsel e como matéria-prima óleo de soja e gordura suína.

Na Tabela 29 do Anexo 4 foram expressos os valores de massa molar (g/mol), entalpia de formação (KJ/mol e KJ/Kg) e capacidade calorífica específica à pressão constante (KJ/mol.K e KJ/Kg.K) para o biodiesel experimental, biodiesel referência, óleo fúsel, metanol, óleo de soja, gordura suína e mistura de 50 % (m/m) de cada, além da glicerina.

Os valores da massa molar do biodiesel referência, metanol, óleo de soja e glicerina foram encontrados no trabalho de Costa (2009). Para o cálculo da massa molar do produto, do óleo fúsel e da mistura de gordura suína e óleo de soja foi calculado partindo da massa molar de cada um.

#### **3.2. Balanço Teórico de Massa e Energia do Biodiesel Referência**

Os resultados do biodiesel experimental foram comparados com valores teóricos do biodiesel experimental a partir de dados do trabalho de Costa (2009), sendo que este biodiesel referência foi simulado por via metílica com óleo de soja.

#### **3.3. Análise Econômico-Financeira de Biodiesel**

Para calcular os indicadores financeiros foi utilizado um programa de auxílio e suporte para tomada de decisões, o *BiodieselFAO*, este software foi

desenvolvido pelo Projeto Biodiesel da Universidade Federal de Viçosa. Foram analisados indicadores financeiros tais como: ponto de equilíbrio, taxa interna de retorno, valor presente líquido, dentre outros. Foram realizadas análises de sensibilidade e montagem de possíveis cenários, comparando as diferenças entre os quatro projetos, incluindo o produto da reação de transesterificação proposto por este trabalho, com óleo fúsel e gordura suína.

A simulação foi realizada abrangendo toda a gama de matéria-prima disponível, desde as fontes de óleo e gordura (óleo de soja e gordura suína), dos insumos, entre eles: as fontes de álcool (metanol e óleo fúsel) e catalisador (metilato de sódio 1 %).

Foram simulados quatro projetos, sendo o projeto 1 ( produto da reação de transesterificação de óleo fúsel e mistura de óleo de soja e gordura suína, 50 % m/m de cada). O projeto 2 foi simulado com óleo fúsel e óleo de soja. O projeto 3 foi simulado com metanol e óleo de soja e o projeto 4 (metanol e mistura de óleo de soja e gordura suína, 50 % m/m de cada). O preço do óleo de soja R\$ 1,90 segundo dados da empresa Cargill. O preço do óleo fúsel R\$ 0,50, preço comercializado pela Usina Jatiboca e o preço da gordura suína R\$ 1,35, dados do Frigorífico Novo Suíno. O preço de venda do biodiesel referência foi estipulado em R\$ 2,53, dados do leilão da ANP. Já o preço de venda do produto da reação de transesterificação de óleo de soja e gordura suína com óleo fúsel foi estipulado em R\$ 2,00, de acordo com o teor de éster encontrado em sua fórmula, ou seja, 79 % do preço do biodiesel referência.

## **4. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **4.1. Balanço de Massa do Produto (Óleo Fúsel)**

Os cálculos utilizados para a realização do balanço de massa do produto da reação de transesterificação de óleo de soja e gordura suína com óleo fúsel encontram-se no Anexo 1. O tempo total de reação foi de 1 hora.

Na Tabela 23 encontram-se os valores dos balanços de massa da entrada e saída dos reatores dos seguintes compostos: óleo fúsel, metilato de sódio (1 %), mistura de 50 % (m/m) de gordura suína e óleo de soja, do produto e da glicerina formada no sistema.

Devido a uma maior massa molar foi necessário adicionar maior quantidade de óleo fúsel ao sistema que metanol. Grande parte da fração de óleo fúsel foi separada com a glicerina, podendo ser recuperado por sistema de centrifugação e decantação devido a pouca solubilidade das duas fases. O total de produto foi de 79 Kg/h.

**Tabela 23 – Balanço de massa produto transesterificação do óleo fúsel com mistura de gordura suína e óleo de soja.**

<b>BALANÇOS (Kg)</b>	<b>ENTRADA REATOR 1</b>	<b>SAÍDA REATOR 1</b>	<b>ENTRADA REATOR 2</b>	<b>SAÍDA REATOR 2</b>
<b>Fúsel</b>	57,25 kg	40,65 Kg	31,56 kg	24,93 Kg
<b>Metilato de Sódio (1 %)</b>	1 kg	1 kg	1 kg	1 kg
<b>Mistura Óleo de Soja e Banha</b>	100 Kg	71,00 Kg	71,00 Kg	21,00 kg
<b>Produto</b>	-	29,00 Kg	29,00 Kg	79,00 Kg
<b>Fúsel e glicerina Glicerina</b>	-	16,60 Kg	-	6,63 Kg
	-		-	

#### **4.2. Balanço de Massa Teórico do Biodiesel Referência**

Os cálculos utilizados para a realização do balanço de massa do biodiesel referência, fabricado com óleo de soja por via metílica encontram-se no Anexo 2. O tempo total de reação foi de 30 minutos.

A Tabela 24 mostra os valores dos balanços de massa da entrada e saída dos reatores. Quase 60 % de todo metanol, adicionado no reator 1 foi separado junto com a glicerina. Este metanol pode ser recuperado do sistema por destilação. O uso de reatores em série aumenta a eficiência do processo de produção do biodiesel. O total de biodiesel produzido por foi 195,60 Kg/h.

**Tabela 24 – Balanço de massa biodiesel de referência.**

<b>BALANÇOS (Kg)</b>	<b>ENTRADA REATOR 1</b>	<b>SAÍDA REATOR 1</b>	<b>ENTRADA REATOR 2</b>	<b>SAÍDA REATOR 2</b>
<b>Metanol</b>	22 Kg	5,728 Kg	6,6 Kg	1,66 Kg
<b>Metóxido de Sódio (1 %)</b>	1 Kg	1 kg	1 Kg	1 kg
<b>Óleo de Soja</b>	100 Kg	30 kg	30 Kg	2 Kg
<b>Biodiesel</b>	-	70,30 Kg	70,30 Kg	97,80 Kg
<b>Glicerina</b>	-	7,38 Kg	-	2,95 Kg
<b>Metanol na fração de glicerina</b>	-	8,592 kg	-	2,49

#### **4.3. Comparação dos gastos energéticos do biodiesel referência e do produto da transesterificação de óleo de soja e gordura suína com óleo fúsel**

Na Tabela 25 foi realizada uma comparação dos valores energéticos gastos para produção do biodiesel referência e produto reação de transesterificação de gordura suína e óleo de soja. Os cálculos detalhados dos balanços energéticos dos reatores 1 e 2, encontram-se no Anexo 1 para o biodiesel experimental e no Anexo 2 para o biodiesel referência, respectivamente.

**Tabela 25 – Gastos energéticos para fabricação de biodiesel.**

<b>Gasto Energético (KJ)</b>	<b>Aquecimento ou Destilação</b>	<b>Desumidificação</b>	<b>Reator 1</b>	<b>Reator 2</b>	<b>TOTAL</b>
<b>Biodiesel referência</b>	5.042 KJ	-	548,070 KJ	238,070 KJ	<b>5.828,150 KJ</b>
<b>Produto transesterificação (óleo fúsel)</b>	12.014,62 KJ	12.586,75 KJ	2.218,62 KJ	454,25 KJ	<b>27.274,24 KJ</b>

Ao analisar os valores encontrados no balanço energético, notou-se que os dois processos necessitam de adição de energia para que possa ocorrer à reação de transesterificação na temperatura determinada.

Na Tabela 26 foi realizada uma comparação do consumo estimado de vapor entre o biodiesel de referência e o produto da reação de transesterificação do óleo de soja e gordura suína com óleo fúsel, de

acordo com a carga térmica encontrada no experimento. O valor da entalpia de vaporização foi calculado de acordo com dados de Costa (2009).

**Tabela 26 – Consumo estimado de vapor para fabricação de biodiesel.**

<b>EQUIPAMENTO</b>	<b>Carga Térmica (biodiesel referência) MJ/h</b>	<b>Carga Térmica (Produto transesterificação Óleo fúsel) MJ/h</b>	<b>Vazão Mássica de vapor (biodiesel referência) Kg/h</b>	<b>Vazão Mássica de vapor (Produto transesterificação Óleo fúsel) Kg/h</b>
<b>AQUECEDOR/destilação (matéria-prima)</b>	5,04	12,01	2,38	5,66
<b>DESUMIDIFICAÇÃO</b>	-	12,59	-	5,94
<b>REATOR 1</b>	0,55	2,28	0,26	1,07
<b>REATOR 2</b>	0,24	0,45	0,11	0,21
<b>TOTAL</b>	<b>5,83</b>	<b>27,30</b>	<b>2,75 Kg/h</b>	<b>12,88 kg/h</b>

Na comparação do consumo estimado de vapor na Tabela 26 foi observado que o consumo estimado de vapor para o produto da transesterificação de óleo de soja e gordura suína com óleo fúsel foi quase cinco vezes superior ao biodiesel de referência fabricado com óleo de soja por via metílica.

#### **4.4. Análise de Custo do Produto da Reação de Transesterificação do óleo de Soja e da Gordura Suína com Óleo Fúsel em Comparação com o Biodiesel de Referência**

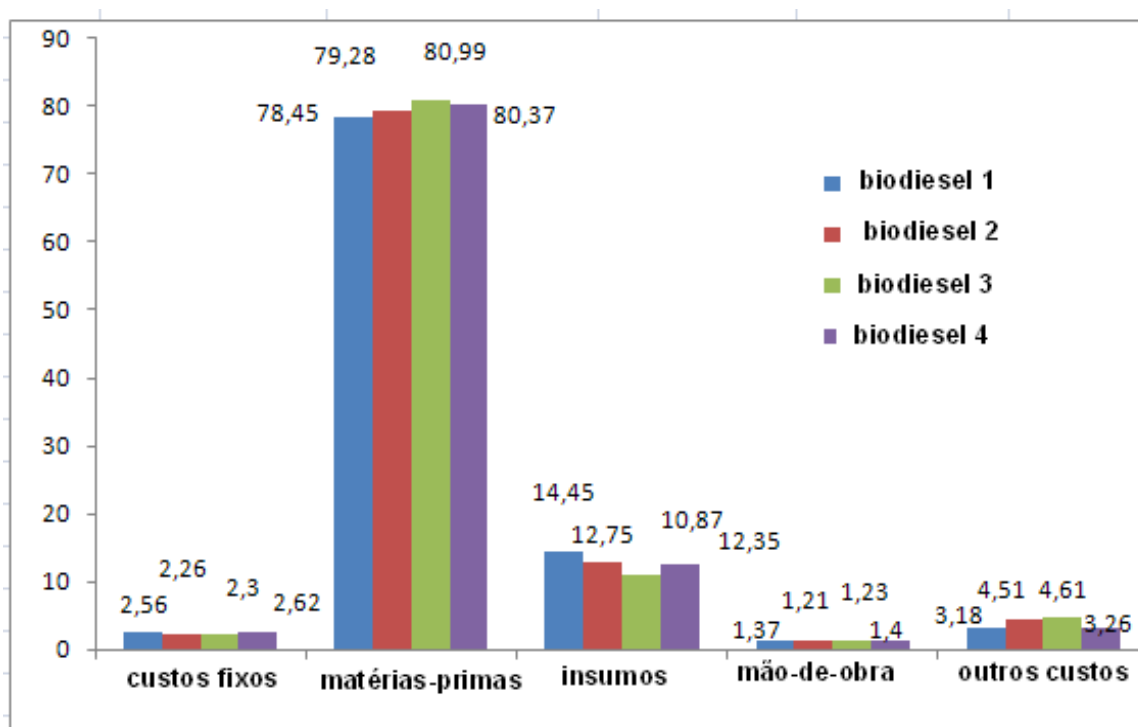
##### **4.4.1. Composição dos Custos do Biodiesel**

Estima-se que 2/3 do preço do biodiesel são devidos ao custo da matéria-prima. Uma análise econômico-financeira aproximada utilizando o software *BiodieselFAO* foi de grande importância para conhecer o preço do biodiesel, em função dos custos fixos e variáveis e comparar a fabricação de

biodiesel utilizando como matérias-primas óleo de soja e gordura suína e insumos, como metanol e óleo fúsel.

A Figura 19 representa uma comparação na composição dos custos para fabricação dos produtos da reação de transesterificação com óleo fúsel e os valores teóricos do biodiesel fabricado com metanol.

Na parcela de custos fixos a diferença foi pequena, sendo que o biodiesel 4 (metanol e mistura de óleo de soja e gordura suína) foi o que apresentou menor parcela de custos fixos.



**Figura 19 – Composição dos custos dos quatro tipos de biodiesel.**

A parcela de custos com matérias-primas foi maior em relação aos outros custos nos quatro tipos de biodiesel testados, sendo que o biodiesel 3, (óleo de soja e metanol) apresentou o maior custo com matérias-primas, devido principalmente ao custo do óleo de soja.

O projeto 1 (óleo fúsel e mistura óleo de soja e gordura suína) apresentou um maior gasto com insumos, 14,45 %. Na tecnologia de fabricação deste produto o gasto com vapor foi quase cinco vezes superior aos tipos de biodiesel simulados com metanol. A explicação para este aumento no consumo de vapor foi à necessidade do tratamento prévio para concentrar os alcoóis superiores presentes no óleo fúsel. Na realização do projeto 1 também

foi necessário utilizar bentonita, para retirada de impurezas que podem prejudicar o desempenho do combustível no motor de combustão; o que aumentou o custo com mais um tipo de insumo. Outro fator que influenciou o aumento dos custos com insumos foi com a quantidade de óleo fúsel necessária para a reação de transesterificação, pois mesmo sendo um insumo mais barato no mercado que o metanol, a quantidade em litros utilizada foi maior.

Os gastos com mão-de-obra e os outros custos tiveram valores bem próximos nos quatro projetos simulados.

Após a discriminação de todos os custos de produção do biodiesel foi definido o custo por litro. Na Figura 20 foi realizada a comparação do custo de produção de cada processo.

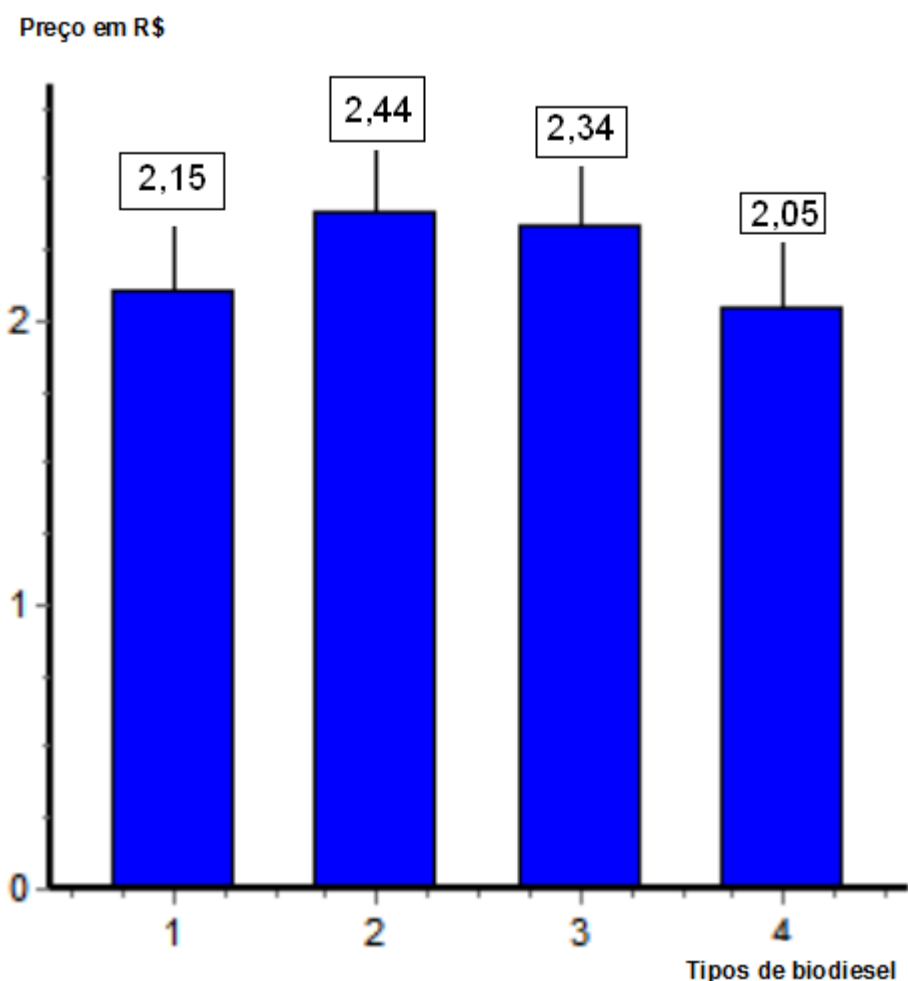


Figura 20 - Comparação dos custos de produção dos quatro projetos.

Ao analisar o custo de produção observou-se que o projeto 1, com óleo de fúsel e mistura de óleo de soja e gordura suína, 50 % (m/m) de cada apresentou um valor de R\$ 2,15. O projeto 2 (óleo fúsel e óleo de soja) apresentou o maior custo de produção R\$ 2,44, devido ao gasto elevado com matérias-primas e insumos. O custo de produção do biodiesel 3, com metanol e óleo de soja foi de R\$ 2,34, devido ao elevado gasto com matéria-prima, óleo de soja. Já o biodiesel 4 com metanol e mistura de óleo de soja e gordura suína apresentou o menor custo de produção R\$ 2,05, devido principalmente a redução dos custos com matérias-primas ao misturar a gordura suína com óleo de soja. O gasto com insumos foi menor nos tipos de biodiesel 2 e 3, simulados com metanol, em relação aos tipos de biodiesel simulados com óleo fúsel.

Na Tabela 27 foi realizada uma comparação econômico-financeira entre os quatro projetos simulados neste trabalho. Nos resultados encontram-se os valores dos indicadores financeiros: (T.I.R), ponto de equilíbrio (P.E), valor presente líquido (V. P. L) e tempo de retorno de capital (T.R.C).

**Tabela 27 – Comparação entre os indicadores financeiros entre os três tipos de biodiesel.**

<b>Indicadores da Indústria</b>	<b>Biodiesel 1</b> (óleo fúsel e mistura)	<b>Biodiesel 2</b> (óleo fúsel e óleo de soja)	<b>Biodiesel 3</b> (metanol e óleo de soja)	<b>Biodiesel 4</b> (metanol e mistura)
<b>Custo de Produção do Produto</b>	R\$ 2,15	R\$ 2,43	R\$ 2,34	2,05
<b>Investimento Total</b>	R\$ 14.732.118,95	R\$ 15.236.248,85	R\$ 15.141.774,00	14.637.644,10
<b>Ponto de Equilíbrio</b>	-	-	22,61 %	10,39 %
<b>T.I.R.</b>	-	-	19,69 %	56,38 %
<b>T.R.C.</b>	-	-	4,44 anos	1,93 anos
<b>V.P.L. (R\$)</b>	-	-	R\$ 4.568.107,69	28.550.122,55

\* (-) índices que não foram viáveis

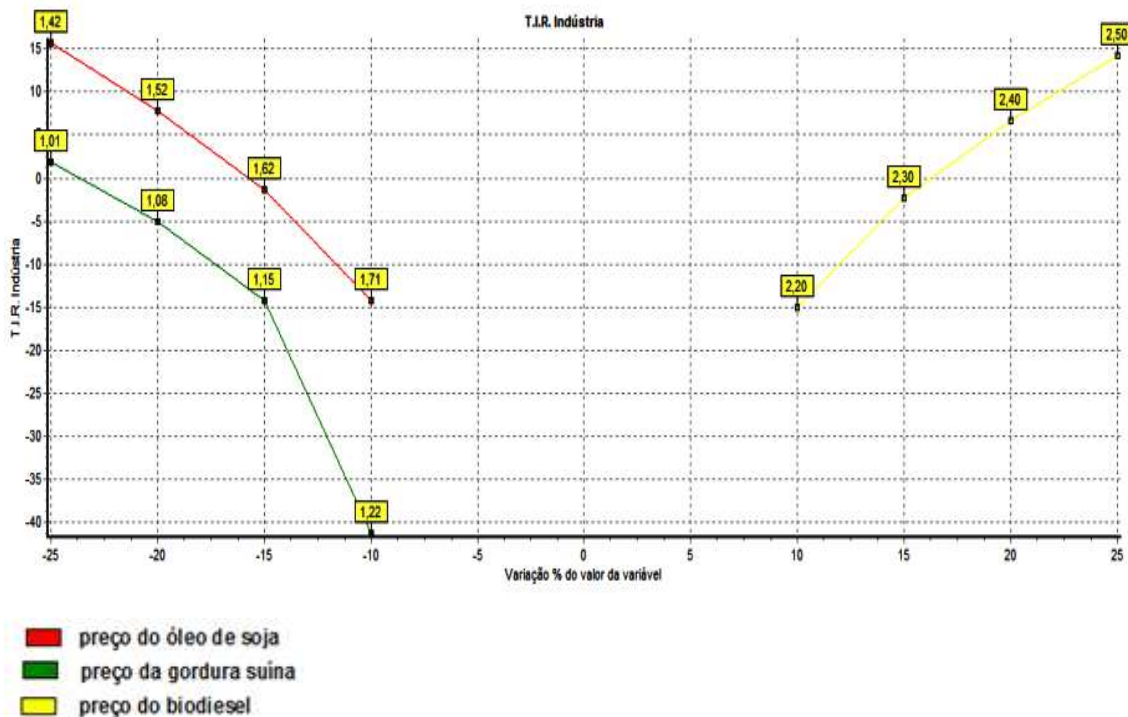
O investimento total para implantação de uma usina foi menor para o biodiesel 4 (metanol e mistura óleo de soja e gordura suína), com um investimento de R\$ 14.637.644,10. Já para fabricar o produto 2, com óleo fúsel e óleo de soja o valor foi o maior na simulação realizada, com valores de R\$

15.236.248,85. Para fabricar o produto 1 (óleo fúsel e mistura óleo de soja e gordura suína) o valor foi de R\$ 14.732.118,95. O investimento total foi para implantação de uma usina com o biodiesel 3 (metanol e óleo de soja), o valor foi de R\$ 15.141.774,00

O Ponto de Equilíbrio (PE), ou seja, um indicador de flexibilidade da operação. Em outras palavras, o ponto em que as receitas se igualaram aos custos totais de produção (custos fixos e variáveis). Este valor foi de 11,88 %, no biodiesel 4 (metanol e mistura de óleo de soja e gordura suína), demonstrando menor risco para sua implantação pois com apenas cerca de 12 % de sua capacidade produtiva, a indústria já consegue cobrir seus custos fixos e variáveis. O biodiesel 3 (metanol e óleo de soja) apresentou um PE maior, 22,61 %. Nos produtos 1 e 2, simulados com óleo fúsel este índice foi inviável.

A taxa interna de retorno (T.I.R.), importante para indicar a rentabilidade do projeto foi comparada com a taxa mínima de atratividade do investidor. Essa taxa mínima de atratividade, também definida como taxa correspondente à melhor remuneração que poderia ser obtida com o emprego do capital em um investimento alternativo, neste trabalho foi estipulada em 12 %. A T.I.R. do biodiesel 4 foi a maior com 56,38 %, no biodiesel 3 este valor foi de 19,69 %. Para os projetos com óleo fúsel este índice foi inviável, devido ao preço de venda destes produtos ser menor que os custos fixos e variáveis.

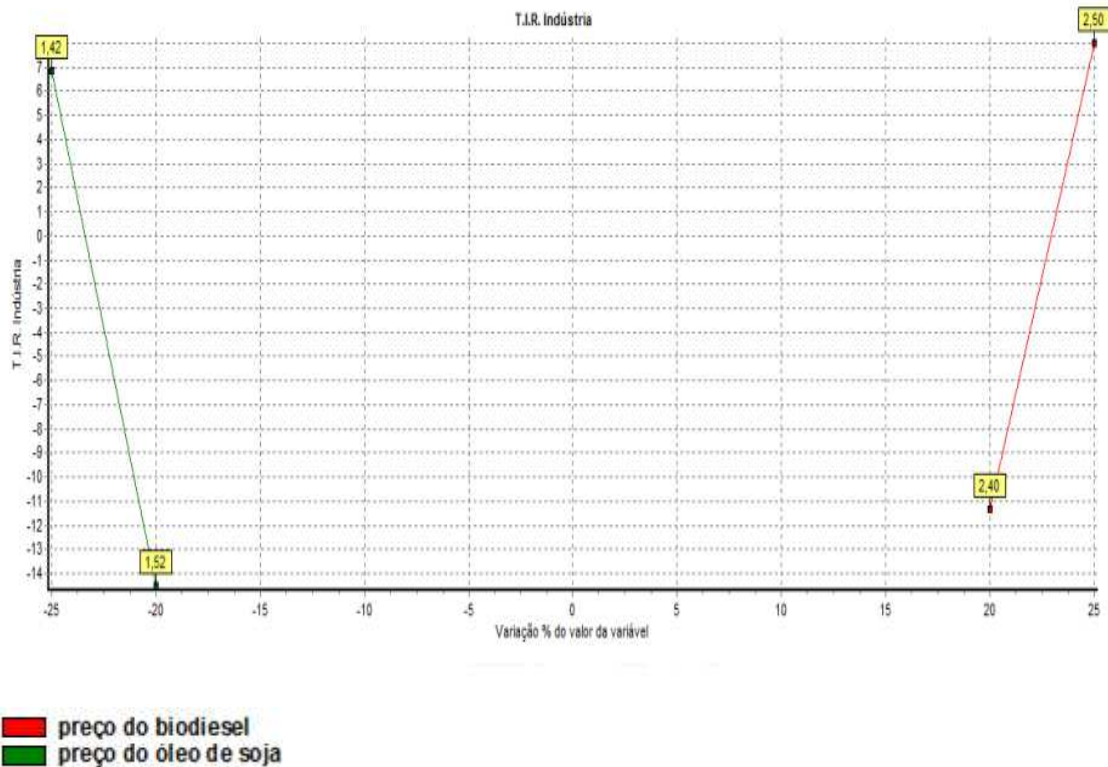
Na Figura 21 foi realizada uma análise de sensibilidade confrontando a TIR da indústria no projeto do produto 1 com os preços do óleo de soja e da gordura suína e o preço de venda deste produto.



**Figura 21 - Análise de sensibilidade da taxa interna com o preço do óleo de soja, gordura suína e do produto 1.**

Como o preço de venda do produto foi inferior aos custos com matérias-primas e insumos não houve viabilidade econômica para este projeto. Na Figura 21 podem ser observados os intervalos em que a TIR é positiva; sendo que à medida que os preços do óleo de soja e da gordura suína aumentaram no mercado, menor foi a taxa interna de retorno para fabricação deste biodiesel. A gordura suína tem uma vantagem em relação ao óleo de soja. O seu valor de mercado é mais estável, a gordura animal perdeu valor de mercado no uso alimentício nos últimos anos, com a utilização de produtos mais saudáveis na alimentação. Outra vantagem é possibilidade de utilização de resíduos agroindustriais como o sebo. Quanto maior o preço de venda do produto maior é a T.I.R.; de acordo com os valores na Figura 21 uma forma de aumentar a TIR deste projeto com óleo fúsel é aperfeiçoar sua purificação para um aumento no seu valor de mercado.

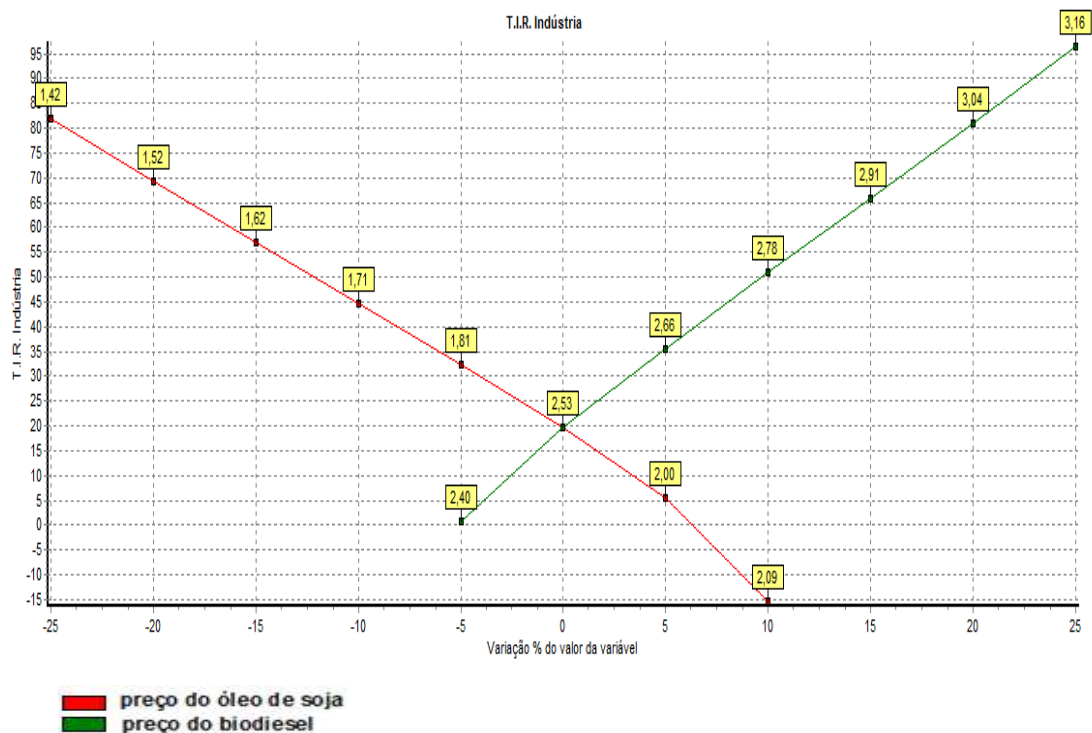
Na Figura 22 foi realizada uma análise de sensibilidade confrontando a TIR da indústria no projeto 2, com os preços do óleo de soja e o preço de venda deste produto.



**Figura 22 - Análise de sensibilidade da taxa interna com o preço do óleo de soja, da gordura suína e do produto 2.**

Para um maior valor da TIR neste projeto o preço do óleo de soja deveria ser menor e o preço de venda do produto maior, de acordo com os intervalos demonstrados na Figura 22. Com o baixo preço de venda do produto deste projeto e o alto custo com matérias-primas este projeto torna-se inviável em um grande intervalo de valores.

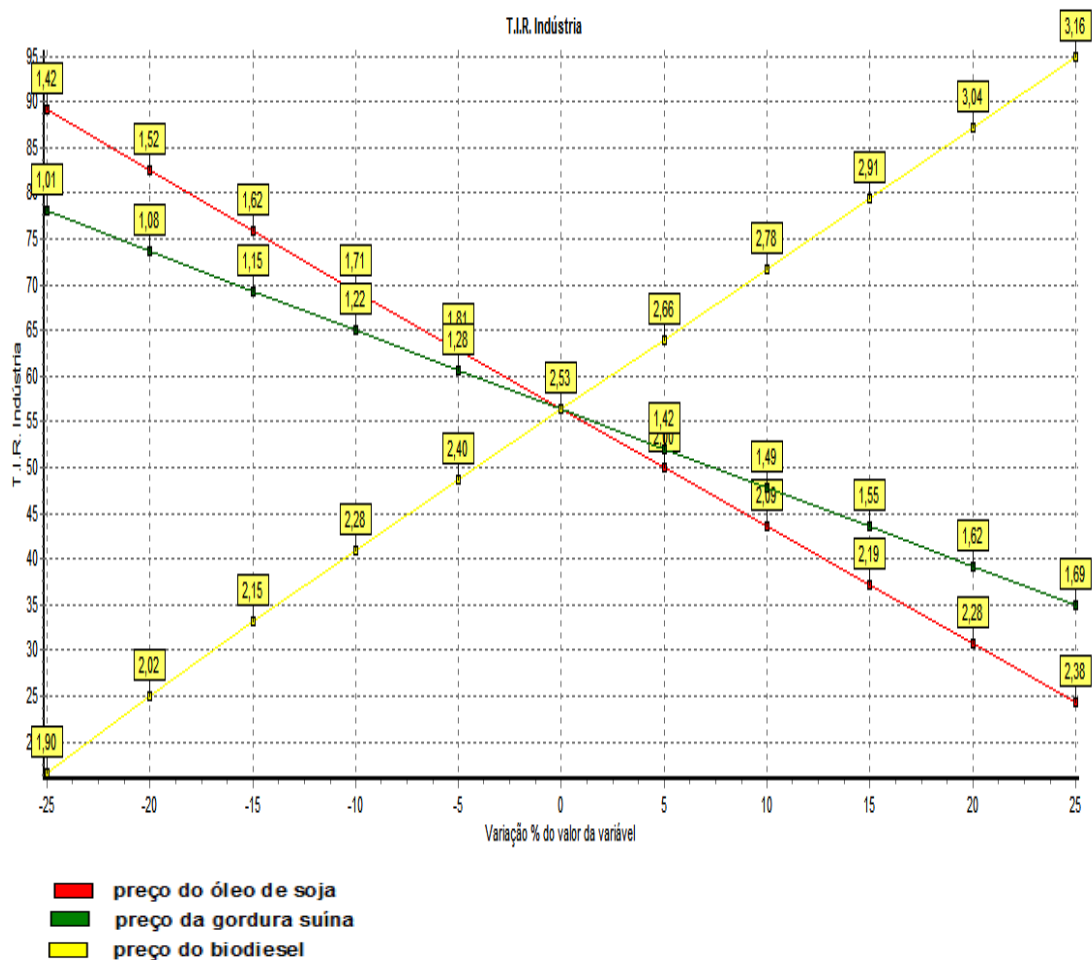
Na Figura 23 foi realizada uma análise de sensibilidade confrontando a TIR da indústria no projeto do biodiesel 3, com os preços do óleo de soja e o preço de venda do biodiesel.



**Figura 23 - Análise de sensibilidade da taxa interna com o preço do óleo de soja, da banha e do biodiesel 3.**

Pelo fato da parcela de custo com matérias-primas ser um dos principais fatores responsáveis pelo custo do biodiesel, foi observado que à medida que o preço do óleo de soja aumentou no mercado, menor foi a taxa interna de retorno para implantação deste projeto; o que demonstra que o preço do óleo de soja foi fundamental para a redução da taxa interna de retorno. Outro ponto negativo desta dependência é que o valor de mercado do óleo de soja oscila muito, além de sofrer influência do mercado externo.

Na Figura 24 foi realizada uma análise de sensibilidade confrontando a TIR da indústria no projeto do biodiesel 4, com os preços do óleo de soja e da gordura suína e o preço de venda do biodiesel.



**Figura 24 - Análise de sensibilidade da taxa interna com o preço do óleo de soja, da banha e do biodiesel 4.**

A T.I.R. foi a maior no biodiesel 4, pois os gastos com as matérias-primas não foram dependentes somente da soja, devido à mistura com gordura suína e este biodiesel apresentou um menor gasto com insumos.

O tempo de Retorno de Capital (TRC), que corresponde ao tempo esperado para recuperação do capital investido para o biodiesel 4 foi menor (1,93 anos), enquanto que para o biodiesel 3 o valor foi de 4,44 anos. No projeto 1 e 2 com óleo fúsel não foi possível estimar este valor pois não houve viabilidade econômica, os custos de produção foram superiores as receitas geradas.

A técnica do valor presente líquido (VPL) é considerada uma técnica sofisticada de análise de orçamentos de capital. Nesta técnica descontam-se os fluxos de caixa esperados da empresa a uma taxa específica de desconto. O V.P.L da usina do biodiesel 4 (R\$ 28.550.122,55) foi superior ao V.P.L das

demais usinas. O V.P.L da usina do biodiesel 3 foi R\$ 4.568.107,69 , enquanto que as usinas dos projetos 1 e 2 não foram viáveis, demonstrando que houve fluxo de caixa negativo, sendo os custos fixos e variáveis maiores que as receitas geradas pela venda dos produtos e subprodutos.

## 5. CONCLUSÃO

Na simulação de uma usina com produção diária de 50 toneladas de biodiesel, o projeto do biodiesel 4 apresentou menor custo de produção, menor necessidade de investimento total, menor ponto de equilíbrio, maior taxa interna de retorno, maior valor líquido presente e menor tempo de recuperação do capital investido. A diferença em relação ao biodiesel 3 foi devido ao menor custo com matérias-primas, pois a gordura suína tem para a usina simulada um menor custo que o óleo de soja. Não houve viabilidade econômica nos projetos simulados com óleo fúsel como fonte de álcool, pois o preço de venda foi calculado em relação ao rendimento, ou seja, 79 % do preço de venda do biodiesel tradicional.

O produto da reação de transesterificação de óleo de soja e gordura suína com óleo fúsel apresentou maior gasto com insumos, pois o gasto com vapor na sua fabricação foi quase cinco vezes superior aos tipos de biodiesel simulados com metanol como fonte de álcool. Outro fator a ser considerado é que mesmo utilizando óleo fúsel, que uma fonte de álcool mais barata que o metanol, o gasto foi maior devido ao maior coeficiente de consumo de óleo fúsel.

De acordo com os indicadores calculados na simulação realizada, os projetos 3 e 4, simulados com metanol como fonte de álcool apresentaram viabilidade econômico-financeira. Já os projetos 1 e 2, simulados com óleo fúsel apresentaram índices de viabilidade econômico-financeira insatisfatórios, não sendo viáveis nas condições estipuladas, pois os custos de sua produção foram superiores as receitas geradas com o valor de venda de produtos e subprodutos.

#### 4. CONCLUSÃO GERAL

O óleo fúsel após os tratamentos de destilação e desumidificação apresentou melhoria na composição físico-química para ser utilizado como fonte de álcool na reação de transesterificação, mas ainda apresentou 1 % de umidade.

Com a purificação com bentonita ocorreu uma concentração dos ésteres, para 78,93 g/100 g. Este valor é inferior ao mínimo estabelecido pela ANP, 96,5 % em massa.

No produto da reação de transesterificação de óleo de soja e gordura suína com óleo fúsel foram encontrados ésteres de cadeia longa e parte de mono, di e triglicerídeos que não reagiram, que influenciaram em alguns parâmetros do produto final. Dentre os parâmetros físico-químicos, ponto de névoa, densidade relativa a 20 °C e viscosidade apresentaram valores fora dos limites estabelecidos pela ANP. Por este motivo este produto obtido na reação de transesterificação entre óleo de soja e gordura suína com óleo fúsel não pode ser denominado biodiesel de acordo com a ANP.

Estudos devem ser realizados para saber a influência dos parâmetros do produto da reação de transesterificação de óleo de soja e gordura suína com óleo fúsel, ao ser adicionado no diesel mineral, no motor de combustão.

Na simulação realizada os resultados indicaram que não houve viabilidade econômico-financeira para o produto da reação transesterificação de óleo de soja e gordura suína com óleo fúsel em comparação com biodiesel convencional com metanol, pois os custos de sua produção foram superiores as receitas geradas com o valor de venda dos produtos e subprodutos.

Os resultados deste trabalho sugerem que o produto da reação de transesterificação do óleo de soja e gordura suína com óleo fúsel não atendeu alguns parâmetros de qualidade físico-química estabelecido pela ANP, por isso seu preço de venda não pode ser o mesmo que o biodiesel convencional com metanol, o que inviabiliza sua produção em escala industrial.

## 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU, F. R.; LIMA, D.G.; HAMÚ, E. H.; WOLF, C.; SUAREZ, P. A. Z.; **Utilization of metal complexes as catalysts in the transesterification of brazilian vegetable oils with different alcohols.** J. Mol. Catal. A.: Chem., 29-209, 2004.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS SUPERINTENDÊNCIA DE REFINO E PROCESSAMENTO DE GÁS NATURAL – SRP. **Boletim mensal de biodiesel, agosto de 2011.** Disponível em [http://www.udop.com.br/download/estatistica/anp\\_biodiesel/2011/0111\\_boletim\\_mensal.pdf](http://www.udop.com.br/download/estatistica/anp_biodiesel/2011/0111_boletim_mensal.pdf). Acesso em 19 de junho de 2011.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUTÍVEIS. Resolução ANP nº 7/2008, de 19 de março de 2008. **Estabelece a especificação do biodiesel a ser comercializado em todo o território nacional.** Disponível em <http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll?f=templates&fn=default.htm&vid=anp:10.1048/enu>>. Acesso em:20 jun 2009.

ALMEIDA, M. A. P., CÁRDIAS, H. T., ADILTON, C. P.Q. A., CARDOSO J. J. F., LOUZEIRO, H. C.; **Produção de biodiesel a partir da metanólise de óleo de babaçu com emprego de novos catalisadores homogêneos comerciais.** Revista BIODIESELBR, 209-213, 2006. Acessado em: 20/11/2007.

ALMEIDA NETO, J. A. NASCIMENTO; J. C.; SAMPAIO L. A. G.; **Projeto biocombustível: processamento de óleos e gorduras vegetais in natura e residuais em combustíveis tipo diesel.** Encontro de energia no meio rural, 3, Campinas, 2000.

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária – Ministério da Saúde. Resolução nº 482 de 16 de abril de 1999. **Estabelece padrão de identidade e qualidade para os óleos e gorduras comestíveis, destinados à alimentação humana.** Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil, Brasília, 26 abr. Seção 1, p. 1. 1999.

ASTM D240 – 09. **Standard test method for heat of combustion of liquid hydrocarbon fuels by bomb calorimeter.** 2002.

ATKINS P. W. **Físico-Química**, Vol 2. LTC Editora, Rio de Janeiro .Capítulo 13, 1999.

AYKUT, Ö., FILIZ, K., MELEK, T.; **Esterification Reaction of Acid With a Fusel Oil for Production of Lubricating Oil.** JAOCS, Vol. 77, N° 1, 2007.

AZANIA, A.A.P.M., MARQUES, M.O., PAVANI, M. C. M. D.; **Germination of sida rhombifolia and brachiaria decumbens seeds influenced by vinasse, flegmass and fusel oil.** Planta daninha [online]. 2003.

BELLAVER, C., ZANOTTO, D. L.; **Parâmetros de qualidade em gorduras e subprodutos protéicos de origem animal.** Conferência APINCO 2004. Santos-SP, 2004.

BONDIOLI, P.; **The preparation of fatty acid esters by means of catalytic reactions.** Top. Catal., 27, 77, 2004.

BRASIL. Decreto nº 5.297, de 6 de dezembro de 2004. **Dispõe sobre os coeficientes de redução das alíquotas da Contribuição para o PIS/PASEP e da COFINS incidentes na produção e na comercialização de biodiesel, sobre os termos e as condições para a utilização das alíquotas diferenciadas, e dá outras providências.** Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, DF, 7 dez. 2004.

BRASIL. Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005a. **Dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira; altera as Leis n. 9.478, de 6 de agosto de 1997, 9.847, de 26 de outubro de 1999 e 10.636, de 30 de dezembro de 2002; e dá outras providências.** Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil, 14 jan. 2005.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Instrução Normativa nº 13 de 29 de junho de 2005.** Diário Oficial da União, Brasília, 30 de junho de 2005.

CANDEIRA, R.A.; FREITAS, J.C.O; CONCEIÇÃO, M.M.; SILVA, F.C.; SANTOS, I.M.G; SOUZA, A. G.; **Análise comparativa do biodiesel derivado do óleo de soja obtido com diferentes álcoois.** 2007.

CARDOSO, L. M.; VIDAL, ÁDILA S.C.; BALEEIRO, M. A. A., MAGALHÃES F., L. N. L.; SILVEIRA, M. A.; DANTAS-FILHO, F. F.; GALLO, L. F.P.; CASTRO, G. D.; PICKLER, ARILZA C.; VIEIRA, GLAUCIA E. G.; **Determinação quantitativa do índice de acidez e saponificação em óleo e biodiesel de orbignya speciosa – aplicação como indicadores reacionais.** Congresso Internacional de Agroenergia e Biocombustíveis. 2008.

CASTRO, H. F.; **Modificação de óleos e gorduras por biotransformação.** Química Nova, v. 27, n. 1, p. 146-156, 2004.

CERCE, T.; PETER, S.; WEIDNER, E.; **Biodiesel-Transesterification of Biological Oils with Liquid Catalysts: Thermodynamic Properties of Oil-Methanol-Amine Mixtures.** Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 44, p. 9535-9541, dezembro, 2005.

CLARCK J. H.; DESWARTE, F. D. I.; FARMER, T. J.; **Bioethanol: technology bottlenecks and possible remedies.** Biofuels, Bioprod. Bioref. 2009.

CODEX ALIMENTARIUS COMMISSION – FAO/WHO. Codex alimentarius. **Fats, oils and related products.** 2. ed. Roma: Secretariat of the Joint FAO/WHO Food Standards Programme, FAO, Roma, 133 p. v. 8. 1993.

CONAB - COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. **Central de Informações Agropecuárias**. Disponível em: <http://www.conab.gov.br/conabweb>. Acesso em: 9 setembro 2011.

CORTEZ, L.A.B., LORA, E.E.S.; **Tecnologias de conversão energética da Biomassa**. 2° Edição. Editora da Unicamp, 2007.

COSTA, R. A. B.; **Estudo das Eficiências de Operação e Consumo de Energia em Plantas de Biodiesel**. 102 p. 2009. Dissertação de mestrado. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química, São Paulo, 2009.

DABDOUB M. J. BRONZEL J. L., RAMPIN M. A.; **Biodiesel: visão crítica do status atual e perspectivas na academia e na indústria**. Química Nova, Vol. 32, No. 3, p776-792, 2009.

DEMIRBAS, A.; **Biodiesel production from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical methanol transesterification methods**. Progress in Energy and Combustion Science, v. 31, pp 466-487, 2005.

DEMIRBAS, A.; **Relationships derived from physical properties of vegetable oil and Biodiesel fuels**. Fuel, v. 87 p. 1274-1278, 2008.

DORADO M. P.; **Optimization alkali-catalized transesterification of Brassica Carinara oil for biodiesel production**. Energy and fuels, v.18, n.1, p. 77-83, 2004.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Tecnologias da produção de soja na região central do Brasil**. Embrapa, 2004.

ENCIMAR, J.M.; GONZÁLES, J.F.; RODRIGUEZ-REINARES, A.; **Biodiesel from used frying oil. Variables affecting the yields and characteristics of biodiesel**. Industrial & engineering chemistry research v.44, p.5491-5499, 2005.

FELTRE, R. **Química**. 6ª ed., vol.1. São Paulo: Moderna. 2004.

FERRARI, A. R.; OLIVEIRA, V. S.; SEABIO, A.; **Biodiesel de soja – taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia**. Química Nova. v. 28, nº 1, p. 19 - 23, 2005.

FERREIRA, L. L.; GONÇALVES, E. D. L.; **Flexibilidade na utilização de diesel ou biodiesel: uma abordagem utilizando a teoria de opções reais**. Brazilian Business Review, Vitória, v. 5, n. 3, p. 229-243, 2008.

FREITAS, Juliano C. R ; SOBRAL, A. D.; **Obtenção de Biodiesel Através do Óleo de Fúsel**. In: XLVII Congresso Brasileiro de Química, 2007, Natal - RN.

Recursos não Renováveis. Natal - RN : Associação Brasileira de Química, v. 01. p. 01-02 , 2007.

GALLO, W. L. R.; **Especificações de novos combustíveis: o papel da ANP.** In: SEMINÁRIO PARANAENSE DE BIODIESEL, 1., 2003, Londrina. Anais eletrônicos. Disponível em: <<http://www.tecpar.br/cerbio/Seminario-palestras.htm>> Acesso em: 23 de agosto de 2003.

GARCIA, V.; **Subproduto de destilaria de óleo fúsel: caracterização da composição química e estudo de sua aplicação industrial.** Dissertação de mestrado Escola de Engenharia Mauá, São Caetano do Sul, SP, 2008.

GERIS, R.; SANTOS, N.; AMARAL, B.; MAIA, I.; CASTRO, V.; **Reação de transesterificação para aulas práticas de química orgânica.** Química Nova, Salvador – BA, vol. 30, Nº 05. 1369-1373, 2007.

GERPEN J. V., SHANKS B., PRUSZKO R.; **Biodiesel analytical methods renewable products development laboratory.** Iowa State University. 2004.

GHESHAGHI, R.; SCHARER, J. M.; MOO-YOUNG, M.; CHOU, C. P.; **Biotechnol. Adv.** 2009.

GOLDEMBERG, J.; GUARDABASSI, P. **Ethanol: can the success of Brazil be replicated?** Biofuels, Bioprod. Bioref. 2010.

GONÇALVES, B.R.L.; PEREZ, L.; ÂNGELO, A.C.D. **Glicerol: uma inovadora fonte de energia proveniente da produção de biodiesel.** Anais do 2nd International Workshop Advances in Cleaner Production, São Paulo, Brasil, 2009.

HANH, H.; DONG, N.; OKITSU, K.; NISHIMURA, R.; MAEDA.; **Biodiesel Production Through Transesterification of Triolein With Various Alcohols in an Ultrasonic Field.** Renewable Energy, 34 ( 3) 766– 768, 2009.

HARTMAN, L.; LAGO, B.C.A.; **Rapid preparation of fatty methyl esters from lipids.** Lab Pract, v.22, p.475-477, 1973.

HIRAKURI M. H.; LAZZAROTTO J. J.; ÁVILA M. T.; **Avaliação da relação entre soja e produção de biodiesel.** Embrapa Soja. Londrina – PR, 2010.

HOLANDA, A.; Cadernos de Altos Estudos - **Biodiesel e Inclusão Social.** Brasília: Câmara dos Deputados, Coordenação de Publicações. 200 p.: il. color. Série cadernos de altos estudos, n. 1, 2004.

HUANG, S.W.; HOPIA, A.; SCWANZ, K.; FRANKEL, E.N.; GERMAN, J.B.; **Antioxidant activity of  $\alpha$ -tocoferol and trolox in different lipid substrates: bulk oils vs oil-in-water emulsions.** Journal Agric. Food. Chem, 44, 444-452, 1996.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz: métodos químicos e físicos para análise de alimentos**, 3. ed. São Paulo, v. 1, 2005.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz. v. 1: Métodos químicos e físicos para análise de alimentos**, 3. ed. São Paulo: IMESP, 1985.

IUPAC Standard **Methods for the Analysis of oils, fats and dervivates**. Pergaman Press. Oxford. 1979.

JOÃO, J. J.; OLIVEIRA, D. C.; **Aproveitamento do rejeito da gordura de suínos para síntese de biodiesel**. In: 30ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2007.

KAPLAN, S.; FERRAZ, F.F. e FERRAZ, M.; **Biocombustíveis petrobrás: uma evolução inspirada na natureza**. Ciência Hoje, v. 41, p. 2-7, 2007.

KIM, H.-J.; Kang, B.-S.; Kim, M. J.; Park, Y. M.; Kim, D.-K.; Lee, J.-S.; Lee, K .Y.; **Transesterification of vegetable oil to biodiesel using heterogeous base catalyst**. Catal. Today, 93-95, 315, 2004.

KNOTHE, G.; **Analyzing biodiesel: standards and other methods**. J. Am. Oil. Soc., 83, 823, 2006.

KNOTHE, G.; **Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters**. Fuel Process. Technol. 86, 1059, 2005.

KÜÇÜK, Z.; CEYLAN, K.; **Potential utilization of fusel oil: a kinetic approach for production of fusel oil esters through chemical reaction**. Turk J Chem. Turquia. N° 22, p.289-300. 1998.

KULKAMI, M. G.; Dali, A. K.; **Waste cooking oil – an economical source for biodiesel: a review**. Ind. Eng. Chem. Res., 45, 2901, 2006.

LEUNG, D. Y. C.; Guo, Y.; **Transesterification of neat and used frying oil: optimization for biodiesel production**. Fuel Process. Technol., 87, 883, 2006.

LIMA, P. C. R.; **O Biodiesel e a inclusão social**. Consultoria Legislativa, Câmara dos Deputados: Brasília, 2004.

LIRA, M. A.; BARRETO, M. F.P.; **Oleaginosas como fonte de matéria-prima para produção de biodiesel. Circuito de tecnologias adaptadas para agricultura familiar**. 72 p.; vol 12, 2010.

LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; CRUZ, R. S.; **Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos**. Química Nova, 32(6): 1596-1608, 2009.

LONGHI, C.; LOPES, D.; HIRAYAMA, T.; N., P. R. C. ; ROSSI, L. F. S.; **Estudo de Misturas Envolvendo Biodiesel, Óleo Fúsel, Óleo Diesel e Álcool Anidro: Levantamento de propriedades e aplicação em Motores de**

**Combustão Interna.** In: XV Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2004, Curitiba. Anais do XV Congresso Brasileiro de Engenharia Química. v. 1. p. 1-7, 2004.

LOPES, B. S., CRUZ, R. S.; **Biodiesel etílico proveniente de óleo de soja residual.** Anais do 10º Seminário de iniciação científica da UESC. 2004. Acessado em: 21/10/2007.

MACHADO, J. C. V.; **Reologia e escoamento de fluidos: ênfase na indústria do petróleo.** Ed. Interciência, Rio de Janeiro, RJ, 2002.

MARCHETTI, J. M.; MIGUEL, V. U.; ERRAZU, A. F.; **Possible methods for biodiesel production.** Renewable & Sustainable Energy Reviews, v.11, p.1300-1311, 2007.

MEHER, L.C.; **Technical aspects of biodiesel production by transesterification - a review.** Renewable and sustainable Energy Reviews, v.10, p.248-268, 2006.

MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; WOLF, C. R.; SILVA, E.C.; LIMA, G. E. S.; SILVA, L. L.; SERA, T. M.; CAUDURO, F.; OLIVEIRA, L. G.; **Biodiesel from castor oil: a comparison of ethanolsis versus methanolsis.** Energy Fuels, 20, 2262, 2006.

MITTELBAACH, M.; TRITTHART, P.; JUNEK, H.; **Diesel fuel derived from vegetable oils: emission tests using rape oil methyl ester.** Energy in Agriculture, v.4, p.207-215, 1985.

NASCIMENTO, M. G.; COSTA NETO, P.; MAZZUCCO, L. M.; **Biotransformação de óleos e gorduras.** Biotecnologia Ciência & Desenvolvimento. Disponível em: <<http://www.biotecnologia.com.br>>. Acesso em: 18 jun. 2001.

NETO, P. R. da C.; KRUGEL, M.; NASCIMENTO, M. G.; **Utilização de argilas para purificação de ésteres metílicos de ácidos graxos de óleo de soja (biodiesel).** pg. 171, Pelotas, RS. 2003.

NOGUEIRA, L. A. H.; PIKMAN, B.; **Biodiesel; novas perspectivas de sustentabilidade. Conjuntura & Informação.** Agência Nacional do Petróleo, n.19, 2002.

O'BRIEN, R. D.; **Fats and oils - formulating and processing for applications.** Lancaster: Pa. Technomic Pub. Co. p.7-10, 33-36, 98-108, 1998.

OLIVEIRA, F.C.C.; SUAREZ, P.A.Z. e SANTOS, W.L.P.; **Biodiesel: possibilidades e desafios.** Química Nova na Escola, n. 8, maio, p. 3-8, 2008.

PATIL, A.G.; KOOAL, S.W.; BUTALA, H.D.; **Fusel oil: composition, removal and potential utilization.** International Sugar journal. Inglaterra Vol.104, N° 1238 p. 51-58, 2002.

PAZOS, M.; GALLARDO, J.M.; TORRES, J.T.; MEDINA, I. **Activity of grape polyphenos inhibitors of the oxidation of fish lipids and frozen fish muscle.** Food Chemistry, 547-557, 2005

PEREIRA, A. F.; **Suplementação de nitrogênio sobre a fermentação alcoólica para produção de cachaça, cerveja e vinho.** 96p. 2007. Dissertação de mestrado - Departamento de Tecnologia de Alimentos/Universidade Federal de Viçosa – Viçosa, MG. 2007.

PERES, J. R. R.; **Oleaginosas para biodiesel: situação e potencial.** In. O Futuro da Indústria: Biodiesel, série Política Industrial, Tecnológica e de Comércio Exterior - 14, Cristo, C. M. P. N. coord., Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior: Brasília, <http://www.desenvolvimento.gov.br/arquivo/publicações/sti/indbraopodesafios/coletanea/biodiesel/biodiesel.pdf>, acessado em maio de 2007.

PÉREZ, E. R.; CARDOSO, D. R.; FRANCO, D. W. ; **Análise dos álcoois, ésteres e compostos carbonílicos em amostras de óleo fúsel.** Química Nova, v. 24, n. 1, p. 10-12, 2001.

PERRIN, D. D.; ARMAREGO, W. L. F. **Purification of laboratory chemicals.** Oxford: Pergamon Press, 1998.

PINTO, A. C.; GUARIEIRO, L. L. N.; REZENDE, M. J. C.; RIBEIRO, N.M.; TORES, E. A.; LOPES, W. A.; PEREIRA, P. A. P.; de ANDRADE, J.B.; **Biodiesel: an overview.** J. Braz. Chem. Soc., 16, 1313, 2005.

PORTARIA 310, **ANP e Resolução 42**, 11/24/2004 - ANP, <http://www.anp.gov.br/petro/legisbiodiesel.asp>, acessado em dezembro, 2007.

RAMOS, L. P.; KRAHL J.; GERPEN, J.V.; KNOTHE G. **Manual de Biodiesel.** Ed. Edgard Blücher, São Paulo, 2006.

REDÁ, S. Y.; Carneiro, P. I. B; **Óleos e gorduras: aplicações e implicações.** Analytica, 27, 60, 2007.

REZENDE D. R.; FLEURY F. N.; ANTONIOSI F. N. R.; **II Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel: livro de resumos.** Brasília, Brasil, 2007.

RODRIGUES, R. C.; **Síntese de Biodiesel através de transesterificação enzimática de óleos vegetais catalizada por lipase imobilizada por ligação covalente multipontual.** 183 f. Tese (Doutor) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

SANTOS, N. A. ; SANTOS, J. R. J. ; SINFRÔNIO, F. S. M. ; BICUDO, T. C. ; SANTOS, I. M. G.; ANTONIOSI FILHO, N. R. ; FERNANDES, V. J. ; SOUZA, A. G.; **Thermo-oxidative stability and cold flow properties of babassu biodiesel by PDSC and TMDSC techniques.** Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2009.

SHARMA, Y.C.; **Advancements in development and characterization of biodiesel: A review.** Fuel, v.87, p. 2355-2373, 2008.

SCHRAMM, G.; **Reologia e reometria: fundamentos teóricos e práticos.** Ed. Artliber, São Paulo, SP, 2ª edição, 2006.

SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; VARGAS, R. M.; **Tranesterification of vegetables oils: a review.** J. Braz. Chem. Soc., 9, 199, 1998.

URIOSTE, D.; CASTRO, M. B. A. ; BIAGGIO, F. C. ; CASTRO, H. F.; **Síntese de padrões cromatográficos e estabelecimento de método para dosagem da composição de ésteres de ácidos graxos presentes no biodiesel a partir do óleo de babaçu.** Química Nova, v. 31, p. 407-412, 2008.

VALARINI, J. P. **O Mercado da soja: evolução da commodity frente aos mercados internacional e doméstico.** Disponível em <[www.mackenzie.com.br/fileadmin/Graduacao/CCSA/.../06/4.6.10.pdf](http://www.mackenzie.com.br/fileadmin/Graduacao/CCSA/.../06/4.6.10.pdf)>. Acesso 20 abr. 2010.

VAZ, P. H. P. de M.; SAMPAIO, Y.; **Quais as perspectivas da produção de biodiesel de mamona no nordeste brasileiro.** XLVI Congresso da Sociedade Brasileira de Economia Administração e Sociologia Rural, Rio Branco, 2008.

WAN ,W.B.; ANI, F.N.; MASJUKI, H. H.; **Thermal stability evaluation of palm oil as energy transport media.** Energy conversion and Management. v. 46, p. 2198– 2215, 2005.

WIGGERS, V.R.; WISNIEWSKI, A. JR.; MADUREIRA, L.A.S.; BARROS, A.A.C.; MEIER, H.F.; **Biofuels from waste fish oil pyrolysis: continuous production in a pilot plant.** Fuel Guildford, v. 88 p. 2135-2141, 2009.

XU, Y.; DU, W.; LIU, D.; ZENG, J.; **A novel enzymatic route for biodiesel production from renewable oils in a solvent-free medium.** Biotechnol. Lett. 25, 1239, 2003.

ZENEBON, O.; PASCUCT, N.S.; TIGLEA, P.; **Métodos físico-químicos para análise de alimentos.** 4. Ed. São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 2008.

ZHANG, Y.; DUBÉ, M. A.; MCLEAN, D. D.; KATES, M.; **Biodiesel production from waste cooking oil: economic assessment and sensitivity analysis.** Biosource Tech. 90, 229, 2003.

## ANEXO 1 – BALANÇO DE MASSA E ENERGIA PRODUTO 1 (ÓLEO FÚSEL)

### BALANÇO GLOBAL DE MASSA

A- 3 Fu + OB + + REAÇÃO ↔ G + Bo residual + OB residual

#### 1. Balanço de Massa do Produto da Reação de Transesterificação de Óleo de Soja e Gordura Suína com Óleo Fúsel

##### 1.1. Balanço de Massa no Reator 1:

Taxa de conversão: 29 %

##### 1.2. Entrada Reator 1

#### Cálculo fúsel

A partir de cálculos do capítulo 2, para cada 100 Kg a massa de óleo fúsel ( $m_{\text{fúsel}}$ ) foi de 57,25 Kg de fúsel na alimentação do reator 1.

#### Mistura de óleo de soja e gordura suína

$m_{\text{óleo soja e gord. suína}} = 100 \text{ Kg}$  na alimentação reator 1.

#### Metóxido de sódio

$m_{\text{metóxido de sódio}} = 1 \% (100) = 1,0 \text{ Kg}$

No reator 1, a fase superior foi de 100 Kg e a fase inferior 58, 25 Kg.

##### 1.3. Saída do Reator 1

#### Cálculo da mistura óleo de soja e gordura suína residual

$m_{\text{óleo soja res}} = m_{\text{óleosoja}} - (0,29 \times m_{\text{óleo e banha entr}})$

$$m_{\text{óleo soja res}} = 100 - (0,29 \times 100)$$

$$m_{\text{óleo soja res}} = 71,00 \text{ Kg da mistura óleo de soja e gordura suína residual}$$

### **Cálculo Produto**

$$m_{\text{biodiesel}} = \text{total ésteres no reator 1 x fase superior}$$

$$m_{\text{biodiesel}} = (0,29 \times 100 \text{ Kg})$$

$$m_{\text{biodiesel}} = 29,00 \text{ Kg}$$

### **Cálculo fúsel que não reagiu**

O fúsel que não reagiu foi para a fase inferior. A fase inferior foi de 57,25 Kg.

$$m_{\text{fúsel excesso fase separada por densidade}} = (0,71 \times 57,25)$$

$$m_{\text{fúsel não reagiu}} = 40,65 \text{ Kg}$$

### **Fúsel e Glicerina separados na fase inferior**

$$m_{\text{fúsel separado e glicerina}} = (0,27 \times 57,25)$$

$$m_{\text{fúsel separado e glicerina}} = 16,60 \text{ Kg}$$

### **Metóxido de sódio**

$$m_{\text{metóxido de sódio entr}} = m_{\text{metóxido de sódiosaída}}$$

$$m_{\text{metóxido de sódio}} = 1,0 \text{ Kg}$$

## **1.4. Entrada no Reator 2:**

Taxa de conversão: 79 %

### **Entrada de fúsel (reator 2)**

$$m_{\text{fúsel}} = (0,3156 \times 100)$$

$$m_{\text{fúsel}} = 31,56 \text{ Kg de fúsel utilizado na alimentação do reator 2}$$

### **Cálculo óleo de soja e gordura suína (alimentação reator 2)**

$$m_{\text{óleo e gor}} = m_{\text{óleo e gord}} \text{ que sobrou reator 1}$$

$$m_{\text{óleo e gord}} = 71,00 \text{ Kg de óleo de soja e gordura suína}$$

## Produto alimentação reator 2

$$m_{\text{biodiesel}} = m_{\text{biodiesel saída R1}} = 29,00 \text{ Kg de biodiesel}$$

### 1.5. Saída Reator 2

#### Cálculo Produto (reator 2)

Rendimento: 79 % da gordura que entrou

$$m_{\text{biodiesel}} = \text{total ésteres no reator 2} \times \text{óleo e gord}_{\text{entrou}}$$

$$m_{\text{biodiesel}} = (0,79 \times 100)$$

$$m_{\text{biodiesel}} = 79 \text{ Kg}$$

#### Cálculo de óleo de soja e gordura suína residual (reator 2)

$$m_{\text{óleo e banha res}} = m_{\text{óleo e gord entrou}} - m_{\text{biodiesel}}$$

$$m_{\text{óleo e banha res}} = 100 - (79)$$

$$m_{\text{óleo e banha res}} = 21,00 \text{ Kg}$$

#### Cálculo fúsel que não reagiu

Total fase inferior: 31,56 Kg

$$m_{\text{fúsel res}} = m_{\text{fúsel}} - (0,79 \times 31,56) = 24,93 \text{ Kg de fúsel em excesso no reator 2.}$$

#### Fúsel e glicerina separados na fase inferior

$$m_{\text{fúsel separado glicerina}} = \text{total fase inferior} - \text{fúsel excesso}$$

$$m_{\text{fúsel separado glicerina}} = (32,56 - 25,72)$$

$$m_{\text{fúsel separado glicerina}} = 6,63 \text{ Kg de fúsel separado com a glicerina}$$

## 2. Balanço Energético do Produto de Óleo Fúsel (reator 1)

**REAÇÃO:** 3 fúsel + óleo e banha → glicerina + 3 biodiesel + fúsel res. + óleo e banha res.

### 2.1. Unidades

As unidades para os cálculos de balanço de energia foram: massa molar (g/mol), entalpia de formação  $H_f^\circ(25^\circ)$ , expressa em (KJ/Kg) e calor específico expresso em (KJ/Kg.°C).

### 2.2. Energia Necessária Para Destilação Óleo Fúsel

$$Q = [m_{\text{fúsel reação}} \times C_{\text{fúsel}} \times (T_{\text{destilação}} - T_{\text{ref}})]$$

$$Q = [57,5 \times 1,99 (130 - 25) ]$$

$$Q = 12014,62 \text{ KJ/Kg}$$

### 2.3. Energia Necessária Para Desumidificação Óleo Fúsel

$$Q = [m_{\text{fúsel}} \times C_{\text{fúsel}} \times (135 - 25)]$$

$$Q = [1 \times 1,99 (135 - 25)$$

$$Q = 12586,75 \text{ KJ/Kg}$$

### 2.4. Energia Necessária Para Aquecimento da Matéria-prima (Biodiesel Experimental)

$$Q = [m_{\text{fúsel}} \times C_{\text{fúsel}} \times (T_{\text{fúsel}(45)} - T_{\text{ref}})] + [m_{\text{óleo e banha}} \times C_{\text{póleo e banha}} \times (T_{\text{óleo e banha}(45)} - T_{\text{ref}})]$$

$$Q = [57,25 \times 1,99 \times (45 - 25)] + [100 \times 1,89 \times (45 - 25)]$$

$$Q_{\text{aquecimento}} = 2276,96 + 3780$$

$$Q_{\text{aquecimento}} = 6056,96 \text{ KJ.}$$

### 2.5. Energia Necessária Para Reator 1

$$[m_{\text{fúsel}} \times C_{\text{fúsel}} \times (T_{\text{fúsel}(45)} - T_{\text{ref}}) + \Delta H_{\text{ffúsel}}^0 + [m_{\text{óleo e banha}} \times C_{\text{p óleo e banha}} \times (T_{\text{óleo e banha}(45)} - T_{\text{ref}}) + \Delta H_{\text{f óleo e banha}}^0] + Q_{\text{reator 1}} = [m_{\text{óleo e banha res}} \times C_{\text{p óleo e banha res}} \times (T_{\text{óleo e banha res}(60)} - T_{\text{ref}}) + \Delta H_{\text{f óleo}}^0] + [m_{\text{fúsel res}} \times C_{\text{fúsel res}} \times (T_{\text{fúsel res}(60)} - T_{\text{ref}}) + \Delta H_{\text{ffúsel}}^0] + [m_{\text{biodiesel}} \times C_{\text{pbiodiesel}} \times (T_{(60) \text{ biodiesel}} - T_{\text{ref}}) + \Delta H_{\text{fbiodiesel}}^0] + [m_{\text{glicerina}} \times C_{\text{pglicerina}} \times (T_{\text{glicerina}(60)} - T_{\text{ref}}) + \Delta H_{\text{fglicerina}}^0]$$

$$[57,25 \times 1,99 \times (45 - 25) + (-8022,30)] + [100 \times 1,89 \times (45 - 25) + (-2317,74)] + Q_{\text{reator 1}} - (Q_{\text{aquecimento}}) = [71 \times 1,89 \times (60 - 25) + (-2317,74)] + [40,65 \times 1,99 \times (60 - 25) + (-8022,30)] + [29 \times 1,917 \times (60 - 25) + (-1206,56)] + [16,60 \times 2,32 \times (60 - 25) + (-7230,97)]$$

$$2278,55 - 8022,30 + 3780 - 2317,74 + Q_{\text{reator 1}} - (6056,96) = 4828,95 - 2317,74 + 1077,48 - 8022,30 + 1945,75 - 1206,56 + 245,22 - 7230,97$$

$$(6058,55) - (8022,30 + 2317,74) + Q_{\text{reator 1}} - 6056,958 = (4828,95 + 3637,82 + 1945,75 + 245,22) - (2317,74 + 8022,30 + 1206,56 + 7230,97)$$

$$6058,55 - 10340,04 - 6056,96 + Q_{\text{reator 1}} = 8097,40 - 18777,57$$

$$Q_{\text{reator 1}} = (10338,45 + 10657,74) - 18777,57$$

$$Q_{\text{reator 1}} = 2218,62 \text{ KJ.}$$

## 2.6. Energia Necessária Para o Reator 2

$$[m_{\text{óleo e banha res}} \times C_{\text{p óleo e banha}} \times (T_{\text{óleo e banha}(60)} - T_{\text{ref}}) + \Delta H_{\text{f óleo}}^0] + [m_{\text{fúsel res R1}} \times C_{\text{fúsel}} \times (T_{\text{fúsel}(60)} - T_{\text{ref}}) + \Delta H_{\text{fúsel}}^0] + [m_{\text{biodiesel}} \times C_{\text{pbiodiesel}} \times (T_{(60) \text{ biodiesel}} - T_{\text{ref}}) + \Delta H_{\text{fbiodiesel}}^0] + [m_{\text{fúsel exc}} \times C_{\text{fúsel}} \times (T_{\text{fúsel}(25)} - T_{\text{ref}}) + \Delta H_{\text{ffúsel}}^0] + Q_{\text{reator 2}} = [m_{\text{óleo e banha res}} \times C_{\text{p óleo e banha}} \times (T_{\text{óleo e banha}(60)} - T_{\text{ref}}) + \Delta H_{\text{f óleo}}^0] + m_{\text{fúsel R2}} \times C_{\text{fúsel}} \times (T_{\text{fúsel}(60)} - T_{\text{ref}}) + \Delta H_{\text{ffúsel}}^0] + [m_{\text{biodiesel}} \times C_{\text{pbiodiesel}} \times (T_{(60) \text{ biodiesel}} - T_{\text{ref}}) + \Delta H_{\text{fbiodiesel}}^0] + [m_{\text{glicerina}} \times C_{\text{pglicerina}} \times (T_{\text{glicerina}(60)} - T_{\text{ref}}) + \Delta H_{\text{fglicerina}}^0]$$

$$[71 \times 1,89 \times (60 - 25) - (2317,74)] + [31,56 \times 1,99 \times (60 - 25) - (8022,30)] + [29 \times 1,870 \times (60 - 25) - (1206,56)] + [24,93 \times 1,99 \times (25 - 25) - (8022,30)] + Q_{\text{reator 2}} = [21,00 \times 1,89 \times (60 - 25) - (2317,74)] + [25,67 \times 1,99 \times (60 - 25) -$$

$$(8022,30)] + [79 \times 1,870 \times (60 - 25) - (1206,56)] + [6,63 \times 2,320 \times (60 - 25) - (7230,97)]$$

$$(4828,95 + 2263,62 + 1898,05) - (2317,74 + 8022,30 + 1206,56 + 8022,30) + Q_{\text{reator 2}} = (1551,88 + 2849,38 + 4252,28 + 418,99) - (2317,74 + 8022,30 + 1206,56 + 7230,97)$$

$$8990,62 - 8022,30 + Q_{\text{reator 2}} = 8653,54 - 7230,97$$

$$Q_{\text{reator 2}} = -968,32 + 1422,57$$

$$Q_{\text{reator 2}} = \mathbf{454,25 \text{ KJ}}$$

## **2.7. Energia Total Para Fabricação do Produto de Óleo Fúsel**

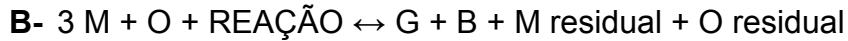
Energia total gasta = Destilação Óleo Fúsel + Desumidificação Óleo Fúsel + Reator 1 + Reator 2

$$\text{Energia total gasta} = 12014,62 + 12586,75 + 2218,62 + 454,25$$

$$\text{Energia total gasta} = \mathbf{27274,24 \text{ KJ.}}$$

## ANEXO 2 – BALANÇO DE MASSA E ENERGIA BIODIESEL 2 (REFERÊNCIA)

### BALANÇO GLOBAL DE MASSA



Inicialmente foi realizado o balanço de massa para o biodiesel referência, fabricado por via metílica com óleo de soja.

#### 1. Balanço de Massa Biodiesel Referência

##### 1.1. Balanço de Massa do Biodiesel Referência no Reator 1:

Taxa de conversão: 70 %

##### 1.2. Entrada Reator 1

#### Cálculo metanol

Razão molar de metanol:óleo soja = 6:1 na alimentação do reator

$$m_{\text{metanol}} = \frac{6 \times M_{\text{metanol}} \times m_{\text{óleosoja}}}{M_{\text{óleo}}}$$

$$m_{\text{metanol}} = \frac{6 \times 32 \times 100}{873}$$

$m_{\text{metanol}} = 22 \text{ Kg}$  de metanol na alimentação do reator 1

#### Óleo de soja

$m_{\text{óleo soja}} = 100 \text{ Kg}$  na alimentação reator 1.

#### Metóxido de sódio

$$m_{\text{metóxido de sódio}} = 1 \% (100) = 1 \text{ Kg}$$

### 1.3. Saída do Reator 1

#### Cálculo de óleo de soja residual

$$m_{\text{óleo soja res}} = m_{\text{óleo soja entr}} - (0,70 \times m_{\text{óleo soja entr}})$$

$$m_{\text{óleo soja res}} = 100 - (0,70 \times 100)$$

$$m_{\text{óleo soja res}} = 30 \text{ Kg de óleo de soja residual}$$

#### Cálculo biodiesel

$$m_{\text{biodiesel}} = (0,70 \times m_{\text{óleo soja}}) \times 3 \times (M_{\text{biodiesel}}/M_{\text{óleo soja}})$$

$$m_{\text{biodiesel}} = (0,70 \times 100) \times 3 \times (292/873)$$

$$m_{\text{biodiesel}} = 70,30 \text{ Kg de biodiesel}$$

#### Cálculo metanol que não reagiu

$$m_{\text{metanol não reagiu}} = m_{\text{metanol adic}} - [3 \times (M_{\text{metanol}}/M_{\text{óleo soja}}) \times (0,70 \times m_{\text{óleo e banha}})]$$

$$m_{\text{metanol não reagiu}} = 22 - [(3 \times (32/873) \times (0,70 \times 100))]$$

$$m_{\text{metanol não reagiu}} = 22 - [ (3 \times 0,0366) \times (70) ]$$

$$m_{\text{metanol não reagiu}} = 22 - (7,6976)$$

$$m_{\text{metanol não reagiu}} = 14,32 \text{ Kg}$$

#### Metanol que reagiu

$$m_{\text{metanol reagiu}} = 22 - 14,32 = 7,68 \text{ Kg}$$

#### Metanol separado com a glicerina

Nesta fase encontra-se 60 % de metanol que não reagiu, todo glicerol e o metóxido de sódio (KNOTHE *et al*, 2006).

$$m_{\text{metanol separado glicerina}} = 0,6 \times m_{\text{metanol não reagiu}}$$

$$m_{\text{metanol separado glicerina}} = (0,6 \times 14,32)$$

$$m_{\text{metanol separado glicerina}} = 8,592 \text{ Kg}$$

### **Metanol disponível para usar no reator 2**

$$m_{\text{dispon reator 2}} = (0,4 \times 14,32)$$

$$m_{\text{dispon reator 2}} = 5,728 \text{ Kg}$$

### **Cálculo glicerina**

$$m_{\text{glicerina}} = [(M_{\text{glicerina}}/M_{\text{óleo soja}}) \times (0,70 \times m_{\text{óleo soja entr}})]$$

$$m_{\text{glicerina}} = [(92/873) \times (0,70 \times 100)]$$

$$m_{\text{glicerina}} = (0,1054 \times 70)$$

$$m_{\text{glicerina}} = 7,38 \text{ Kg de glicerina}$$

### **Metóxido de sódio**

$$m_{\text{metóxido de sódio entr}} = m_{\text{metóxido de sódiosaída}}$$

$$m_{\text{metóxido de sódio}} = 1 \text{ Kg}$$

#### **1.4. Entrada no Reator 2:**

Taxa de conversão: 98 %

### **Cálculo metanol (reator 2)**

$$m_{\text{metanol}} = \frac{6 \times M_{\text{metanol}} \times m_{\text{óleosoja}}}{M_{\text{óleo}}}$$

$$m_{\text{metanol}} = \frac{6 \times 32 \times 30}{873}$$

$$m_{\text{metanol}} = 6,6 \text{ Kg de metanol necessário na alimentação do reator 2}$$

$$m_{\text{metanol necessário reator 2}} = \text{saída reator 1} + \text{entrada reator 2}$$

$$6,6 = 5,728 + \text{entrada reator 2}$$

entrada reator 2 = 6,6 – 5,748

entrada reator 2 = 0,872 Kg

### **Cálculo óleo de soja (alimentação reator 2)**

$m_{\text{óleo soja}} = m_{\text{óleo soja}} \text{ que sobrou reator 1}$

$m_{\text{óleo soja}} = 30 \text{ Kg de óleo de soja}$

### **Biodiesel alimentação reator 2**

$m_{\text{biodiesel}} = m_{\text{biodiesel saída R1}} = 70,50 \text{ Kg de biodiesel}$

## **1.5. Saída Reator 2**

### **Cálculo biodiesel (saída reator 2)**

$m_{\text{biodiesel}} = (0,98 \times m_{\text{óleo soja reagiu}}) \times 3 \times (M_{\text{biodiesel}})/(M_{\text{óleo soja}})$

$m_{\text{biodiesel}} = (0,98 \times 28) \times 3 \times (292/873)$

$m_{\text{biodiesel}} = (28,91 \times 0,98 \times 3 \times 0,3345)$

$m_{\text{biodiesel}} = 27,50 \text{ Kg de biodiesel}$

$\text{Biodiesel total} = 70,5 + 27,50 = 97,80 \text{ Kg de biodiesel}$

### **Cálculo de óleo de soja residual (reator 2)**

$m_{\text{óleo soja res}} = m_{\text{óleo soja entr}} - (0,98 \times m_{\text{óleo soja entr}})$

$m_{\text{óleo soja res}} = 100 - (0,98 \times 100)$

$m_{\text{óleo soja res}} = 2,0 \text{ Kg de óleo de soja que não reagiu}$

### **Cálculo metanol que não reagiu**

$m_{\text{metanol res}} = m_{\text{metanol excesso}} - [3 \times (M_{\text{metanol}} \times m_{\text{óleo soja reagiu}})/(M_{\text{óleo soja}})]$

$m_{\text{metanol res}} = (6,6) - [(3 \times 32 \times 28)/(873)]$

$$m_{\text{metanol res}} = 6,6 - (2,45)$$

$$m_{\text{metanol res}} = 4,15 \text{ Kg de metanol em excesso no reator 2}$$

### **Metanol separado com a glicerina**

Nesta fase encontra-se 60 % de metanol que não reagiu, todo glicerol e o metóxido de sódio (KNOTHE *et al*, 2006).

$$m_{\text{metanol separado glicerina}} = 0,6 \times m_{\text{metanol não reagiu}}$$

$$m_{\text{metanol separado glicerina}} = (0,6 \times 4,15)$$

$$m_{\text{metanol separado glicerina}} = 2,49 \text{ Kg de metanol separado com a glicerina}$$

### **Metanol residual (reator 2)**

$$m_{\text{metanol residual R2}} = 0,4 \times m_{\text{metanol não reagiu}}$$

$$m_{\text{metanol residual R2}} = (0,4 \times 4,15)$$

$$m_{\text{metanol residual R2}} = 1,66 \text{ Kg}$$

### **Cálculo glicerina (saída reator 2)**

$$m_{\text{glicerina}} = [(M_{\text{glicerina}} \times m_{\text{óleo soja reagiu}})/(M_{\text{óleo soja}})]$$

$$m_{\text{glicerina}} = (92 \times 28)/873$$

$$m_{\text{glicerina}} = 2,95 \text{ Kg de glicerina.}$$

## **2. Balanço energético biodiesel referência via metílica (reator 1)**

**REAÇÃO:** 3 metanol + óleo → glicerina + 3 biodiesel + metanol res. + óleo res.

### **2.1. Unidades**

As unidades para os cálculos de balanço de energia foram: massa molar (g/mol), entalpia de formação  $H^{\circ}_f$  (25°), expressa em (KJ/Kg) e calor específico expresso em (KJ/Kg.°C).

### **2.2. Energia necessária para aquecimento da matéria-prima**

$$Q = [m_{\text{metanol}} \times C_{\text{metanol}} \times (T_{\text{metanol}(45)} - T_{\text{ref}})] + [m_{\text{óleo}} \times C_{\text{póleo}} \times (T_{\text{óleo}(45)} - T_{\text{ref}})]$$

$$Q = [22 \times 2,55 \times (45 - 25)] + [100 \times 1,96 \times (45 - 25)]$$

$$Q_{\text{aquecimento}} = 5042 \text{ KJ.}$$

### 2.3. Energia necessária para reator 1

$$[m_{\text{metanol}} \times C_{\text{metanol}} \times (T_{\text{metanol}(45)} - T_{\text{ref}}) + \Delta H_{\text{fmetanol}}^0] + [m_{\text{óleo}} \times C_{\text{póleo}} \times (T_{\text{óleo}(45)} - T_{\text{ref}}) + \Delta H_{\text{fóleo}}^0] + Q_{\text{reator 1}} = [m_{\text{óleores}} \times C_{\text{póleores}} \times (T_{\text{óleores}(60)} - T_{\text{ref}}) + \Delta H_{\text{fóleo}}^0] + [m_{\text{metanol res}} \times C_{\text{metanolres}} \times (T_{\text{metanolres}(60)} - T_{\text{ref}}) + \Delta H_{\text{fmetanol}}^0] + [m_{\text{biodiesel}} \times C_{\text{pbiodiesel}} \times (T_{(60) \text{ biodiesel}} - T_{\text{ref}}) + \Delta H_{\text{fbiodiesel}}^0] + [m_{\text{glicerina}} \times C_{\text{pglicerina}} \times (T_{\text{glicerina}(60)} - T_{\text{ref}}) + \Delta H_{\text{fglicerina}}^0]$$

$$[22 \times 2,55 \times (45 - 25) + (-7447,72)] + [100 \times 1,96 \times (45 - 25) + (-2232,91)] + Q_{\text{reator 1}} - (Q_{\text{aquecimento}}) = [30 \times 1,96 \times (60 - 25) + (-2232,91)] + [14,37 \times 2,55 \times (60 - 25) + (-7447,72)] + [70,5 \times 1,917 \times (60 - 25) + (-890,98)] + [7,38 \times 2,32 \times (60 - 25) + (-7230,97)]$$

$$1122 - 7447,72 + 3920 - 2232,91 + Q_{\text{reator 1}} - (5042) = 2058 - 2232,91 + 1282,52 - 7447,72 + 4730,20 - 890,98 + 599,3 - 7230,97$$

$$(1122 + 3920) - (7447,72 + 2232,91) + Q_{\text{reator 1}} = (2058 + 1282,52 + 4730,20 + 599,3) - (2232,91 + 7447,72 + 890,98 + 7230,97)$$

$$5042 + Q_{\text{reator 1}} - 5042 = 8670,02 - 8121,95$$

$$Q_{\text{reator 1}} = \mathbf{548,07 \text{ KJ}}$$
 necessária a ser adicionada no reator 1

### 2.4. Energia necessária para o reator 2

$$[m_{\text{óleores}} \times C_{\text{póleo}} \times (T_{\text{óleo}(60)} - T_{\text{ref}}) + \Delta H_{\text{fóleo}}^0] + [m_{\text{metanolres R1}} \times C_{\text{metanol}} \times (T_{\text{metanol}(60)} - T_{\text{ref}}) + \Delta H_{\text{fmetanol}}^0] + [m_{\text{biodiesel}} \times C_{\text{pbiodiesel}} \times (T_{(60) \text{ biodiesel}} - T_{\text{ref}}) + \Delta H_{\text{fbiodiesel}}^0] + [m_{\text{metanol exc}} \times C_{\text{metanol}} \times (T_{\text{metanol}(25)} - T_{\text{ref}}) + \Delta H_{\text{fmetanol}}^0] + Q_{\text{reator 2}} =$$

$$[m_{\text{óleos}} \times C_{p\text{óleo}} \times (T_{\text{óleo}(60)} - T_{\text{ref}}) + \Delta H_{\text{fóleo}}^0] + m_{\text{metanolR2}} \times C_{\text{metanol}} \times (T_{\text{metanol}(60)} - T_{\text{ref}}) + \Delta H_{\text{fmetanol}}^0] + [m_{\text{biodiesel}} \times C_{p\text{biodiesel}} \times (T_{(60) \text{ biodiesel}} - T_{\text{ref}}) + \Delta H_{\text{fbiodiesel}}^0] + [m_{\text{glicerina}} \times C_{p\text{glicerina}} \times (T_{\text{glicerina}(60)} - T_{\text{ref}}) + \Delta H_{\text{fglicerina}}^0]$$

$$[30 \times 1,96 \times (60 - 25) - (2231,91)] + [5,748 \times 2,55 \times (60 - 25) - (7447,72)] + [70,5 \times 1,917 \times (60 - 25) - (890,98)] + [0,852 \times 2,55 \times (25 - 25) - (7447,72)] + Q_{\text{reator 2}} = [2 \times 1,96 \times (60 - 25) - (2231,91)] + [3,5 \times 2,55 \times (60 - 25) - (7447,72)] + [98 \times 1,917 \times (60 - 25) - (890,98)] + [3,5 \times 2,320 \times (60 - 25) - (7230,97)]$$

$$2058 - 2231,91 + 513 - 7447,72 + 4716,78 - 890,98 - 7447,72 + Q_{\text{reator 2}} = 137,2 - 2231,91 + 312,375 - 7447,72 + 6575,31 - 890,98 + 284,2 - 7230,97$$

$$(2058 + 513 + 4716,78) - (2231,91 + 7447,72 + 890,98 + 7447,72) + Q_{\text{reator 2}} = (137,2 + 312,375 + 6575,31 + 284,2) - (2231,91 + 7447,72 + 890,98 + 7230,97)$$

$$7287,78 - 7447,72 + Q_{\text{reator 2}} = 7309,1 - 7230,97$$

$$Q_{\text{reator 2}} = 159,94 + 78,13$$

$$Q_{\text{reator 2}} = 238,07 \text{ KJ}$$

## 2.5. Energia total para fabricação (biodiesel referência)

Aquecimento (matéria-prima) + Reator 1 + Reator 2

$$5042 \text{ KJ} + 548,07 + 238,07 = 5828,15 \text{ KJ}$$

### ANEXO 3 – PADRÕES DE ÁCIDOS GRAXOS

Na Tabela 28 encontra-se o nome de cada padrão de ácido graxo, sua simbologia, o tempo retenção da análise cromatográfica, representada na Figura 25 e a concentração em gramas/100 grama de cada composto.

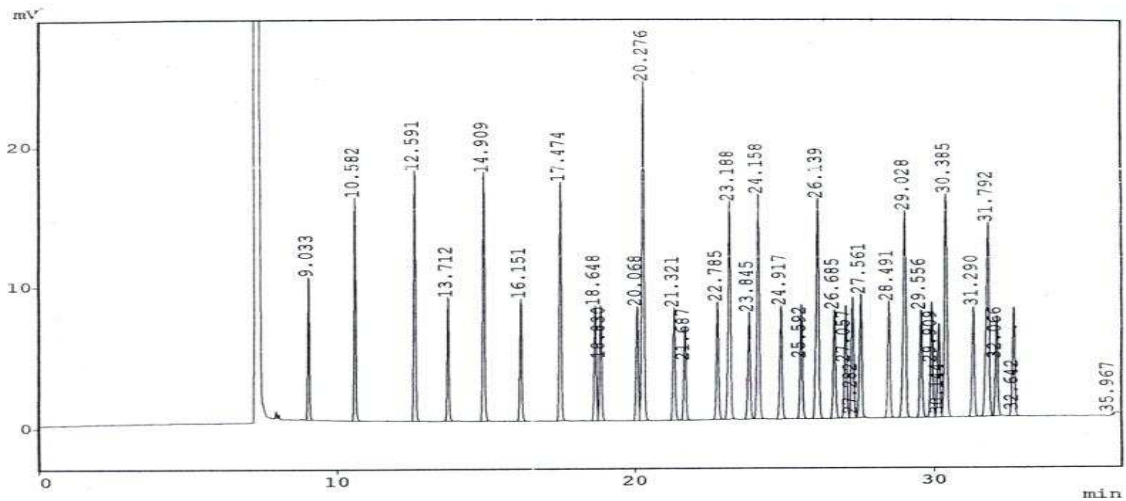


Figura 25 – Mistura de padrões de ácidos graxos.

**Tabela 28 – Principais padrões de ácidos graxos.**

<b>NOME SISTEMÁTICO/COMUM</b>	<b>SIMBOLOGIA</b>	<b>TEMPO DE RETENÇÃO</b>	<b>CONCENTRAÇÃO g/100g</b>
n-hexanóico (caprónico)	(6:0)	9.033	1,8215
n-octanóico (caprílico)	(8:0)	10.582	3,1446
n-decanóico (cáprico)	(10:0)	12.591	3,7342
n-undecanóico	(11:0)	13.712	1,8952
n-dodecanóico (láurico)	(12:0)	14.909	3,9876
n-tridecanóico	(13:0)	16.151	2,0238
mirístico	(14:0)	17.474	4,1656
n-pentadecanóico	(15:0)	18.648	2,0609
cis-10-pentadecanóico	(15:1)	18.830	2,0812
n-hexadecanóico (palmítico)	(16:0)	20.068	2,1103
cis-9-hexadecenoico (palmitoléico)	(16:1) 9c	20.276	6,6971
n-octadecanóico (esteárico)	(18:0)	23.321	2,1402
cis-10-heptadecanóico	(17:1)	21.687	1,7641
n-heptadecanóico (margárico)	(17:0)	22.785	2,2454
trans-9-octadecenoico (elaídico)	(18:1) 9 t ω9	23.188	4,6062
cis-9-octadecenoico (oléico)	(18:1) 9 c ω9	23.845	2,1941
cis,cis-9,12-octadecadienoico (linoléico)	(18:2) 9c 12c ω6	21.158	4,5249
cis,trans-9,12-octadecadienoico (linoelaídico)	(18:2) 9c 12 t ω9	24.917	2,2195
n-eicosanóico (araquídico)	(20:0)	25.592	2,2348
cis,cis,cis-6,9,12-octadecatrienoico (γ-linolênico)	(18:3) ω6	26.139	4,9255
cis-11-docosaenoico (erúcico)	(20:1)	26.685	2,1657
cis,cis,cis-9,12,15-octadecatrienoico (α-linolênico)	(18:3) 3	27.057	2,2087
eneicosanóico	(21:0)	27.282	2,3799
cis-11,14-eicosadienoico	(20:2)	27.561	2,5049
n-docosanóico (behênico)	(22:0)	28.491	2,313
cis-8,11,14-eicosatrienoico	(20:3) 8c 11c 14 c ω6	29.028	5,0428
erúcico	(22:1) ω9	29.556	2,1960
cis-11,14,17-eicosatrienoico	(20:3) 11c 14c 17c ω3	29.909	2,2454
cis,cis,cis,cis-5,8,11,14-eicosatetraenoico (araquidônico)	(20:4) 5c 8c 11c 14c ω6	30.144	1,9223
tricosanóico	(23:0)	30.385	4,6925
Cis-13,16-docosadienoico	(22:2)	31.290	2,2086
n-tetracosanóico (lignocérico)	(24:0)	31.792	5,1743
nervônico	(24:1)	32.642	2,3315
cis,cis,cis,cis,cis,cis-3,6,9,12,15,18-docosahexaenoico (DHA)	(22:6) 4c 7c,10c,13c,16c, 19c ω6	35.967	0,0377
<b>Total</b>			<b>100</b>

## ANEXO 4 – CÁLCULO DA MASSA MOLAR DO BIODIESEL EXPERIMENTAL E REFERÊNCIA

### Massa Molar da Mistura Óleo de Soja e Gordura Suína

A massa molar da mistura óleo de soja e gordura suína foi calculada de acordo com trabalho de Encimar *et al.*, (2005), com a equação 2:

$$M_{\text{óleo}} = 3 \cdot \left( \sum_{i=1}^N x_i \cdot M_i \right) + M_{\text{CH-C-CH}} \quad (2)$$

Sendo  $x_i$  a fração molar do ácido graxo presente na mistura óleo de soja e gordura suína,  $M_i$  a massa molar de cada ácido graxo,  $N$  o número de ácidos graxos e  $M_{\text{CH-C-CH}}$  a massa molar desta estrutura.

### Massa Molar do Biodiesel Experimental

Segundo Costa (2009) biodiesel é uma mistura de ésteres de ácidos graxos com a mesma composição de ácidos graxos de óleos e gorduras de origem animal ou vegetal usados como matérias-primas e da fonte de álcool por meio da reação de transesterificação em meio básico. A massa molar do biodiesel experimental foi calculada a partir da soma de cada composto identificado e quantificado por cromatografia a gás no Capítulo 2.

### Massa Molar do Óleo Fúsel

A massa molar do óleo fúsel foi calculada de acordo com a composição de alcoóis presentes em sua estrutura e a concentração de cada por cromatografia a gás.

### Cálculo da Massa Molar

#### Mistura Óleo de Soja e Gordura Suína

Para realização do cálculo foi utilizada a Equação 3.

$$M_{\text{óleo}} = 3 \cdot \left( \sum_{i=1}^N x_i \cdot M_i \right) + M_{\text{CH-C-CH}}$$

A concentração de ácidos graxos da mistura de 50 % m/m de óleo de soja e gordura suína foi obtida por cromatografia a gás no Capítulo 1.

$$M_{\text{óleo}} = 3 \cdot (0,1845 \times 256,43 + 0,0788 \times 284,48 + 0,322 \times 282,47 + 0,3525 \times 280,47 + 0,0368 \times 278,43) + 38$$

$$M_{\text{óleo}} = 3 \cdot (47,31 + 22,42 + 90,95 + 98,86 + 10,25) + 38$$

$$M_{\text{óleo}} = 3 \cdot (270,98) + 38$$

$$M_{\text{óleo}} = 812,94 + 38$$

$$M_{\text{óleo}} = 851,00 \text{ g/mol}$$

### Cálculo da Massa Molar do Biodiesel Experimental

$$M_{\text{biodiesel}} = (0,22 \times 284 + 0,11 \times 312 + 0,46 \times 310 + 0,05 \times 370 + 0,06 \times 648 + 0,09 \times 927)$$

$$M_{\text{biodiesel}} = (62,48 + 34,32 + 142,6 + 18,5 + 38,88 + 83,43)$$

$$M_{\text{biodiesel}} = 380,21 \text{ g/mol}$$

### Cálculo da Massa Molar do Óleo Fúsel

Os cálculos da composição do óleo fúsel desumidificado foram realizados por cromatografia a gás no Capítulo 1.

$$M_{\text{óleo fúsel}} = (0,05 \times 46 + 0,04 \times 60 + 0,07 \times 60,10 + 0,02 \times 74 + 0,96 \times 88)$$

$$M_{\text{óleo fúsel}} = (2,3 + 2,4 + 4,2 + 1,48 + 84,48)$$

$$M_{\text{óleo fúsel}} = 94,86 \text{ g/mol}$$

**Tabela 29 – Massa molar, entalpia de formação e calor específico dos reagentes para fabricação do biodiesel.**

<b>MATERIAIS</b>	<b>Massa Molar (g/mol)</b>	<b>H<sup>o</sup><sub>f</sub> (25°C) (KJ/Kg)</b>	<b>Cp (KJ/Kg.°C)</b>
Biodiesel referência	292,00*	- 890,98	1,917
Biodiesel experimental (óleo fúsel)	380,21	- 1206,56	1,870
Metanol	32,00*	- 7447,72	2,550
Óleo fúsel	94,86	- 8022,30	1,990
Óleo de soja	873,00*	- 2231,91	1,960
Óleo de soja e banha	851,00	- 2317,74	1,890
Glicerina	92,00*	- 7230,97	2,320

**Fonte:** \*(COSTA, 2009).