

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ**  
**COORDENAÇÃO DE QUÍMICA**  
**CURSO DE BACHARELADO EM QUÍMICA**

**TATIANE PRISCILA CHIAPETTI**

**SÍNTESE DE BIODIESEL DO SEBO BOVINO**

**TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO**

**PATO BRANCO**

**2014**

TATIANE PRISCILA CHIAPETTI

## **SÍNTESE DE BIODIESEL A PARTIR DO SEBO BOVINO**

Trabalho de Conclusão de Curso como requisito parcial para a conclusão do Curso Bacharelado em Química – habilitação bacharelado da UTFPR – Campus Pato Branco.

Professor Orientador: Ms Pedro Paulo Pereira.  
Professora Co-orientadora: Dra. Leticia Ledo Marciniuk.

Pato Branco, 2014.

## **TERMO DE APROVAÇÃO**

O trabalho de diplomação intitulado **Síntese de biodiesel a partir do sebo bovino** foi considerado APROVADO de acordo com a ata da banca examinadora N° **2.2.2014-B** de 2014.

Fizeram parte da banca os professores.

Pedro Paulo Pereira

Leandro Zatta

Adir Hildo Kalinke

## AGRADECIMENTOS

- ♥ *A Deus, pela capacidade, pelas oportunidades, pelas pessoas, pela paciência, pela vida.*
- ♥ *Aos meus pais, Dilva e Benito Chiapetti, pelo amor, compreensão, por serem meus pilares, minha base forte. Por todas as lágrimas secadas, pelos abraços de conforto e por sofrerem comigo. Por todo amor e carinho. Por ficarem felizes com a minha felicidade. Vocês fazem parte dessa conquista. Eu amo vocês.*
- ♥ *Patricia e Bruno Chiapetti, obrigada pelo amor de irmãos, conversas, apoio, risadas, por serem os melhores amigos/irmãos do mundo. Eu amo vocês.*
- ♥ *Aos meus avós, Virce e Zanir Moschen, por me ajudarem durante toda minha vida, mas principalmente nos dois primeiros anos de faculdade, me dando casa, amor e me ensinando a andar com minhas próprias pernas.*
  - ♥ *Aos meus amigos, Ários, Leonardo e Rafael por “aguentarem” minhas reclamações, me auxiliarem na correção deste trabalho, e principalmente por serem os melhores amigos.*
  - ♥ *A todos os meus amigos que estiveram durante esses anos comigo*
  - ♥ *As minhas amigas, pelas horas de distração, pelas conversas e desabafo e principalmente pelas risadas. Jessica Eliane, e Mariana Bueno, obrigada também pela ajuda na elaboração deste trabalho, pelo carinho, dedicação e paciência comigo.*
- ♥ *Aos meus orientadores, Pedro Paulo Pereira e Letícia Ledo Marciniuk. Vocês foram fundamentais. Leandro Zatta, Vanderlei Lima, Adir Kalinke e todos os professores que me auxiliaram de todas as formas, seja com trabalhos ou com conversas, minha gratidão.*
- ♥ *Ao Laqua, especialmente a Roberta Roncatti e laboratórios da UTFPR pelo apoio e auxílio para este trabalho sair do papel.*
  - ♥ *Essa conquista não teria acontecido sem vocês.*
- ♥ *Espero de todo meu coração ter vocês comigo durante toda minha vida.*

*“Cada um de nós compõe a sua história,  
Cada ser em si carrega o dom de ser capaz, de ser feliz”  
(Tocando em frente – Almir Sater e Renato Teixeira)*

## RESUMO

CHIAPETTI, Tatiane P. Síntese de biodiesel a partir do sebo bovino. 2014. 38 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Curso de Bacharelado em Química. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, 2014.

Atualmente cresce a demanda por fontes de energia sustentável. Esse aumento induz à busca por fontes alternativas de energia, como o biodiesel – que pode apresentar origem vegetal ou animal. O sebo bovino – de procedência animal – é considerado um resíduo desaconselhável a ser descartado no meio ambiente. É uma matéria-prima já utilizada na produção de biodiesel, porém possui elevada quantidade de ácidos graxos livres (AGL), o que prejudica sua produção, sendo então necessário pré-tratamento para que esses teores diminuam. Neste trabalho foi avaliada a esterificação do sebo bovino e posterior transesterificação. Primeiramente fez-se a esterificação metílica com catalisador ácido sulfúrico. Avaliou-se através de um planejamento  $2^2$ , variando razão molar óleo/metanol em 1:9 e 1:12 e teor de ácido em 1% e 1,5%, mantendo a reação em 60 °C por uma hora. Após a esterificação utilizou-se o sebo com menor índice de acidez e saponificação para prosseguir com a produção do biodiesel. Para a transesterificação fez-se igualmente um planejamento  $2^2$  utilizando catálise homogênea básica, com NaOH e KOH como catalisadores e razão molar óleo/metanol 1:9, variando quantidade dos catalisadores de 0,5% e 1%. Os períodos de reação foram de 30 e 45 min com temperatura de 60 °C. O objetivo é produzir um biodiesel com um boa conversão depois que a matéria-prima é esterificada. Para o biodiesel com hidróxido de sódio houve formação de sabão para os experimentos 3 e 4, e conversão de 22% para o 1 e 2. Com o hidróxido de potássio obteve-se conversão de aproximadamente 52%. Pode-se concluir que a concentração de catalisador é fundamental na reação, porém o tempo de reação não influenciou muito na sua conversão. Observou-se que o catalisador KOH foi o mais eficiente.

Palavras chaves: Catalisadores. Esterificação. Hidróxido de sódio. Biodiesel.

## ABSTRACT

Nowadays the demand for sustainable energy is growing. This increase leads the search for new energy sources, as the biodiesel is. It has animal or vegetable origin. Currently the beef tallow – from animal origin – is taken as a residue that cannot be discarded in the environment. It is a raw material already used in the biodiesel production. However it has high levels of free fatty acids (FFA), what makes its production harder. Therefore pre-treatments are needed in order to reduce these levels. In this study the pre-esterification of the beef tallow and its following transesterification are evaluated. Firstly the methyl esterification with sulfuric acid catalyst is done. It was valuated trough a  $2^2$  planning, ranging the molar ratio oil/methanol in 1:9 and 1:12, and also the acid content in 1% and 1,5%, keeping the reaction temperature at 60 °C for one hour. To proceed with the biodiesel production it was utilized the most efficient of them. For the transesterification was also followed a  $2^2$  planning using basic homogenous catalysis, with NaOH and KOH as catalysts and oil/methanol molar ratio 1:9, ranging the catalysts amount of 0,5% and 1%. The reactions periods were 30 and 45 minutes under 60 °C. The goal is to produce a good quality biodiesel with a good yield after the raw material esterification. For the sodium hydroxide biodiesel there was synthesis of soap for the experiments 3 and 4, a 22% yield for the 1 and 2. Working with the potassium hydroxide biodiesel a yield of approximately 52% was obtained. It can be concluded that the catalyst content is fundamental in the reaction, nevertheless the reaction time did not influence the yield relevantly. It was observed that the more efficient catalyst was KOH.

Keywords: Catalysts. Esterification. Sodium hydroxide. Biodiesel.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Reação de formação do triacilglicerol. ....	14
Figura 2 - Moléculas de lipídios.....	15
Figura 3 - Participação percentual da soja e do sebo bovino na produção brasileira de biodiesel, outubro de 2008 a dezembro de 2010. Adaptado de (MARTINS <i>et al.</i> , 2011). ....	16
Figura 4 - Esquema de reação de transesterificação .....	18
Figura 5 - Etapas da transesterificação.....	19
Figura 6 –Reação de neutralização do ácido graxo. ....	20
Figura 7 - Reação de um ácido graxo livre com um álcool formando ésteres e água. ....	20
Figura 8 - Fluxograma da esterificação do sebo .....	22
Figura 9 – Conversão médio das reações de esterificação com os catalisadores NaOH e KOH.....	29
Figura 10 – Conversão das reações de esterificações para produção de biodiesel Relação em seus respectivos tratamentos.....	29
Figura 11 - Gráfico de Pareto das conversões da reação de transesterificação para o KOH .....	30
Figura 12 - Correlação do tempo e concentração de KOH pela conversão. ....	30
Figura 13 - Superfície de resposta das conversões da reação de transesterificação em função da concentração do catalisador e do tempo de reação para o KOH. ....	31
Figura 14 - Gráfico de Pareto para as conversões da reação de transesterificação com o NaOH.....	32
Figura 15 - Correlação do tempo e concentração de NaOH pela conversão. ....	33
Figura 16 - Superfície de resposta das conversões da reação de transesterificação em função da concentração de catalisador e tempo para o NaOH. ....	33

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Uso do biodiesel nos anos de 2000 e 2007 .....	17
Tabela 2 - Estudo das variáveis do planejamento fatorial .....	22
Tabela 3 - Estudo dos efeitos das variáveis do planejamento fatorial 2 <sup>2</sup> .....	22
Tabela 4 – Estudo das variáveis do planejamento fatorial para NaOH e KOH. ....	23
Tabela 5 – Estudo dos efeitos das variáveis do planejamento fatorial 2 <sup>2</sup> para NaOH e KOH. ....	23
Tabela 6 - Parâmetros físico-químicos.....	25
Tabela 7 - Resultados obtidos com a esterificação .....	26
Tabela 8 – Propriedades físico-químicas do sebo esterificado .....	26
Tabela 9 - Conversão do Biodiesel produzido com NaOH em duplicata.....	27
Tabela 10 - Conversão do Biodiesel produzido com KOH em duplicata .....	28

## LISTA DE SIGLAS

ANP	Agência Nacional do Petróleo
AGL	Ácidos Graxos Livres
IA	Índice de Acidez
IS	Índice de Saponificação

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>11</b>
<b>2 OBJETIVOS.....</b>	<b>12</b>
<b>2.1 OBJETIVO GERAL .....</b>	<b>12</b>
<b>2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....</b>	<b>12</b>
<b>3 REFERENCIAL TEÓRICO.....</b>	<b>12</b>
<b>3.1 BIODIESEL.....</b>	<b>12</b>
<b>3.2 ÓLEOS E GORDURAS .....</b>	<b>14</b>
<b>3.3 SEBO BOVINO.....</b>	<b>16</b>
<b>3.4 TRANSESTERIFICAÇÃO – CATALISADORES.....</b>	<b>18</b>
<b>3.5 ESTERIFICAÇÃO EM MEIO HOMOGÊNEO .....</b>	<b>20</b>
<b>4 METODOLOGIA .....</b>	<b>21</b>
<b>4.1 CARACTERIZAÇÃO DO SEBO.....</b>	<b>21</b>
<b>4.2 ESTERIFICAÇÃO DO SEBO .....</b>	<b>21</b>
<b>4.3 OBTENÇÃO DO BIODIESEL.....</b>	<b>23</b>
4.3.1 Reação de transesterificação .....	23
4.3.2 Separação das fases.....	24
<b>4.4 CONVERSÃO DA REAÇÃO .....</b>	<b>24</b>
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>24</b>
<b>5.1 CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DO SEBO .....</b>	<b>24</b>
<b>5.2 ESTERIFICAÇÃO.....</b>	<b>26</b>
<b>6 CONCLUSÃO .....</b>	<b>34</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>34</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Em 1898, Rudolf Diesel apresentou o primeiro motor a ser abastecido com óleo de amendoim, este era mais eficiente que os motores a vapor da época. Porém, desde o século XX o óleo mineral vem sendo utilizado em motores. Isso porque este último possui melhores propriedades físico-químicas e menor custo em comparação aos demais óleos vegetais (SCHUCHARDT et al, 2007).

Com isso surgem várias questões quanto a escassez do diesel, dentre elas o fato de não ser oriundo de uma fonte renovável e principalmente devido à crise do petróleo na década de 70, que afetou drasticamente a economia mundial. Assim, com o aumento da demanda, se fez necessário uma busca por fontes renováveis para substituição total ou parcial dos combustíveis de origem fósseis, estes que não só são esgotáveis como causam danos ao meio ambiente (DELATORRE, 2011).

Proveniente desta busca surge o biodiesel como alternativa por ser compatível com o diesel de petróleo e por apresentar vantagens, tais como, lubricidade, ausência de enxofre e aromáticos, redução da emissão de poluentes e conseqüentemente, diminuição dos impactos ambientais. É renovável, pois a matéria-prima, óleos vegetais e gorduras animais, são fontes inesgotáveis ou renováveis. No Brasil há várias matérias-primas que podem ser utilizadas, dentre elas a soja, que apresenta 90% na produção de óleo vegetal, além do dendê, coco e girassol, que se destacam pelo rendimento (CHRISTOFF, 2016).

As gorduras animais tem sido um atrativo econômico na produção de biodiesel, por ser resíduo gorduroso que acarreta em um baixo custo e imediata disponibilidade em áreas agroindustriais (AGEITEC).

Miller Klein (2006) aponta uma vantagem do biodiesel produzido a partir do sebo bovino, o maior em número de cetano do que os óleos vegetais, e isto permite uma melhor combustão nos motores a diesel. Porém, apresenta algumas desvantagens, como alto ponto de névoa, isto é, devido às quantidades de gorduras saturadas, o composto se cristaliza em temperaturas mais altas que o biodiesel de óleos vegetais.

A cada ano, no Brasil, são produzidas em média 2,5 milhões de toneladas de gordura animal. O rendimento da conversão das gorduras animais, como o sebo bovino, em biodiesel, é de 65% a 70%. (AGEITEC).

O sebo bovino é uma boa opção para o biodiesel por ser constituído de triglicerídeos que têm em sua composição 30% de ácido palmítico, 25% de ácido esteárico e 45% de ácido oleico (AGEITEC).

Visando novas fontes renováveis ou inesgotáveis de combustíveis, este trabalho tem como objetivo a síntese de biodiesel a partir do sebo bovino, a fim de se obter boa conversão no processo de transesterificação por catálise básica, variando os catalisadores (KOH e NaOH) e sua concentração em diferentes condições reacionais.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 OBJETIVO GERAL**

Este trabalho tem como objetivo a produção do biodiesel a partir do sebo bovino por transesterificação metálica usando catálise básica após passar pelo processo de esterificação usando catálise ácida, visando avaliar a conversão em diferentes condições reacionais.

### **2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Caracterizar o óleo do sebo coletado;
- Esterificar o sebo;
- Produzir o biodiesel com o óleo do sebo;
- Determinar a conversão da reação;
- Interpretar a influência e significância das variáveis experimentais sobre a conversão mássica.

## **3 REFERENCIAL TEÓRICO**

### **3.1 BIODIESEL**

De acordo com a Lei nº 11.097 de 13 de janeiro de 2005, a definição de biodiesel é: “um combustível para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão, renovável e biodegradável, derivado de óleos vegetais ou de gorduras animais” podendo substituir parcial ou totalmente o óleo diesel de petróleo

(ANVISA, 2008), que pode ser utilizado sem alterações mecânicas e sem perdas, por motores a diesel (BARBOSA, 2009).

O biodiesel é menos poluente que o diesel, por ser biodegradável e praticamente livre de enxofre e aromáticos e por não ser tóxico (BIODIESELBR, 2013). Além disso, algumas características principais o fazem ser compatível com o diesel, dentre elas: qualidade de injeção expressa em número de cetano, calor de combustão, ponto de fluidez, viscosidade cinemática, estabilidade à oxidação e lubrificidade. (KNOTHE *et al.*, 2006, p. 3).

Atualmente no Brasil, é obrigatória a adição do biodiesel ao diesel. Utiliza-se uma adição de 5%. Como essa mistura é representada pela letra B mais a quantidade de biodiesel na mistura, diz-se que o combustível utilizado no Brasil é o B5, o que significa aproximadamente 2,4 milhões de litros no mercado. (BIODIESELBR, 2013).

A demanda de biodiesel aumentou recentemente, ainda mais com a elevação dos preços do petróleo e com as medidas do governo que incentivam e promovem o uso de biocombustíveis ou combustíveis renováveis para o setor de transporte (VICENTE, 2007).

Mesmo assim, a maior parte da energia consumida no mundo provém do petróleo, carvão e gás natural. Essas fontes são esgotáveis, portanto a busca por novas fontes de energia é de suma importância. Surge assim, a ideia de derivados de óleos vegetais como alternativa para a substituição ao óleo diesel nos motores de ignição por compressão. Esta é uma possibilidade bastante atrativa com vista no aspecto ambiental, por constituir uma fonte renovável de energia (BRITO, 2008).

O biodiesel reduz em até 78% as emissões de gás carbônico, e em alguns casos reduz em 100% as emissões de enxofre, se comparado ao diesel. A queima do biodiesel gera 90% menos particulados, a cinza que forma fumaça negra (HINRICH e KLEINBACH, 2003).

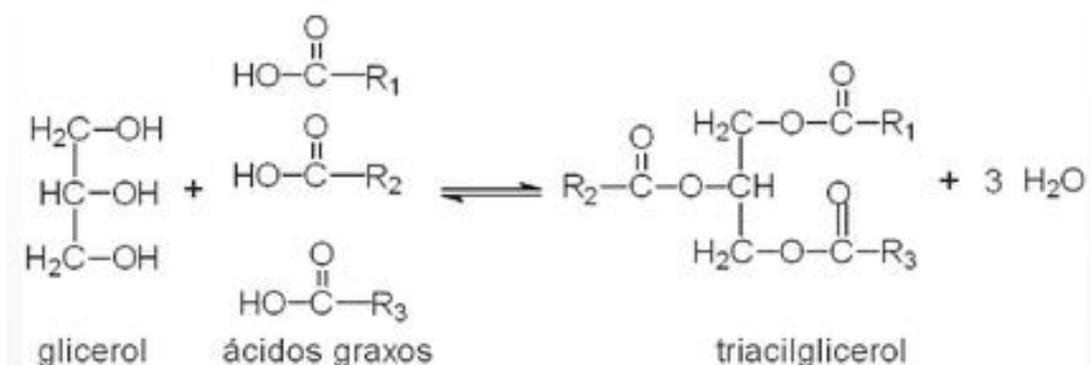
O biodiesel precisa atender a um padrão apropriado, que no Brasil é estabelecido pela ANP, Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis na sua Resolução nº 07 de 19 de Março de 2008. Alguns fatores relacionados aos processos de produção, além da qualidade da matéria-prima, influenciam na qualidade do biodiesel. Dentre esses fatores, a presença de quantidades pequenas de glicerina livre que pode permanecer e se dissolver no biodiesel afetam sua qualidade, mas através de lavagens aquosas, podem ser

removidas, e nessa mesma lavagem catalisador e álcool remanescentes também são removidos. Processos que envolvem aquecimentos são geralmente utilizados para remoção de vestígios de água e álcool para garantir a qualidade final do biodiesel (KNOTHE *et al.*, 2006).

### 3.2 ÓLEOS E GORDURAS

Os óleos e gorduras animais se diferenciam por seus estados físicos, os óleos são líquidos em temperatura ambiente e as gorduras sólidas. Desta forma, podem ser classificados também quanto à sua origem, sendo os óleos provenientes de fontes vegetais e as gorduras, derivadas de fontes animais. Ambos são insolúveis em água e solúveis em solventes orgânicos (MORETTO; ALVES, 1998).

Os óleos e gorduras são formados principalmente por ésteres de triacilgliceróis, resultado da esterificação do glicerol com ácidos graxos, como mostra a Figura 1 (MORETTO; ALVES, 1998).



**Figura 1: Reação de formação do triacilglicerol.**

**Fonte: Merçon (2010).**

Na formação do triacilglicerol, as três hidroxilas do glicerol formam ligações éster com três moléculas de ácidos graxos, ou seja, uma esterificação. Essa esterificação pode ser catalisada por enzimas ou por ácidos (MERÇON, F. 2010).

Os ácidos graxos que não estão ligados ao glicerol determinam a acidez dos óleos e gorduras e compõem os óleos em 0,3 a 2,0% (FELIZARDO, P. M. 2003).

Na composição dos óleos encontramos vários componentes em menores proporções, como os mono e diglicerídeos, ácidos graxos livres, tocoferol, proteínas, esteróis e vitaminas (FARIA, A. A. *et al*, 2002) (HIDALGO, F. J.; ZAMORA, R. 2003.).

As propriedades físicas de um ácido graxo dependem do comprimento da cadeia carbônica e do grau de insaturação. Desta forma, os pontos de fusão dos ácidos graxos saturados aumentam de acordo com o aumento das respectivas massas moleculares. Além disso, os ácidos graxos saturados apresentam moléculas mais próximas umas das outras quando comparadas com as dos ácidos graxos insaturados, resultando em um ponto de fusão maior. Isso pode ser explicado pela presença da ligação dupla com configuração cis nos ácidos graxos insaturados, o que causa uma tensão em suas moléculas (Figura 2) e diminui a atração de Van der Waals entre elas, conseqüentemente, diminui o ponto de fusão da mesma (SOLOMONS, T. W. 2002).



**Figura 2 - Moléculas de lipídios**

Fonte: [http://www.folhasdeoliva.com.br/azeite\\_enriquecido.html](http://www.folhasdeoliva.com.br/azeite_enriquecido.html)

Os lipídios são macromoléculas orgânicas cuja insolubilidade é a principal característica (SOLOMONS, T.W. 2005), possuem ainda propriedades químicas como o índice de acidez e índice de saponificação. O índice de acidez<sup>1</sup> está diretamente relacionado à natureza, qualidade, grau de pureza, processamento e principalmente com as condições de conservação do óleo. O índice de saponificação<sup>2</sup> é influenciado pela quantidade de ácidos graxos, aumentando bruscamente o índice quanto menor for seu peso molecular (MORETTO; ALVES, 1998). Através do índice de saponificação é possível estimar o peso molecular da

<sup>1</sup> Miligramas de uma base necessários para neutralizar os ácidos graxos livres de um grama de óleo.

<sup>2</sup> Miligramas de uma base necessários para saponificar um grama de óleo.

gordura, parâmetro que pode ser utilizado em cálculos de rendimento de reações (WUST, E. 2004).

### 3.3 SEBO BOVINO

A obtenção do sebo é feita após o abate com a separação da carne e das aparas da carcaça, ossos, vísceras e resíduos gordurosos. Esses resíduos passam por processos de secagem por aquecimento em pressão de vapor. A gordura pode ser retirada por prensagem, centrifugação ou por solventes orgânicos conforme Normativo nº 15, de 29 de outubro de 2003, MAPA (ANDRADE FILHO, 2007).

O sebo é considerado uma excelente matéria-prima para produção do biodiesel já que seu aproveitamento é quase total. Aproximadamente 900.000 toneladas são produzidas ao ano, no Brasil. E com isso, gera um grande potencial na produção de óleo com essa matéria. (SAUER *et al.*, 2006).

Na produção nacional, o biodiesel com sebo corresponde a aproximadamente 17% da produção total, chegando a mais de 20% em dezembro de 2010, conforme pode ser observado na Figura 3.

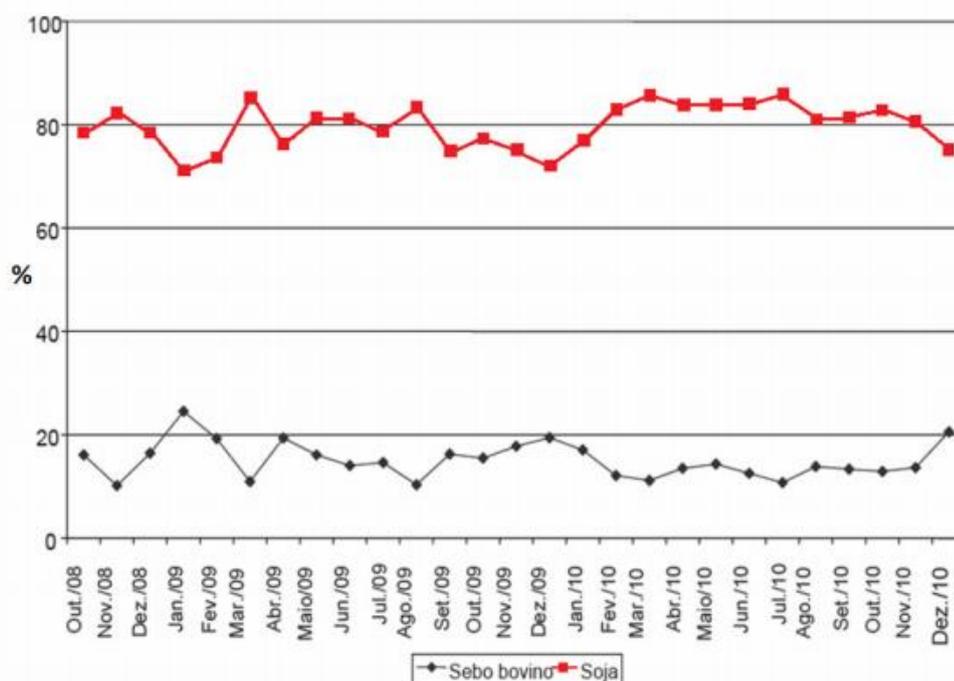


Figura 3 - Participação percentual da soja e do sebo bovino na produção brasileira de biodiesel, outubro de 2008 a dezembro de 2010. Adaptado de (MARTINS *et al.*, 2011).

É necessária a distinção entre sebo e gordura quanto ao consumo. A gordura ainda pode ser utilizada para alimentação humana, enquanto que o sebo não é comestível. Para gorduras comestíveis a Legislação Federal cita a gordura bovina livre de estearina, oleína resultante da extração da estearina da gordura, e gordura caracu resultante da fusão de gorduras dos ossos dos membros bovinos. O sebo é empregado na indústria de sabões, na preparação de lubrificantes, obtenção de ácidos graxos e alimentação animal (BUENO, R. Carlos; FREITAS M. Silene; NACHILUK, Katia, 2012).

Pode-se ainda diferenciar sebo de graxa: sebo se funde em temperatura de até 40 °C e graxa se funde em temperaturas superiores (ANDRADE FILHO, 2007).

Conforme Martins *et al.*, (2011) a maior parte da gordura retirada de bovinos é destinada à indústria de sabão e sabonetes, que nos anos 2000 utilizava 70% do total produzido no Brasil, sendo o restante designado para o combustível (15%) e ração animal (10%). Em 2007, passou a ser utilizado 61% para higiene e limpeza, 13% à indústria óleo-química, 12% para produção de biodiesel, 10% para fábricas de ração e 4% para caldeiras como combustíveis (Tabela 1). O sebo como matéria-prima para o biodiesel tem perspectivas para elevar este percentual. (ANDRADE FILHO, 2007; REPORTER BRASIL, 2009).

**Tabela 1 – Uso do biodiesel nos anos de 2000 e 2007**

<b>SEGMENTOS</b>	<b>2000</b>	<b>2007</b>
HIGIENE E LIMPEZA	70	61
COMBUSTÍVEL (CALDEIRAS)	15	4
RAÇÃO ANIMAL	10	10
OLEOQUÍMICA	0	13
BIODIESEL	5	12

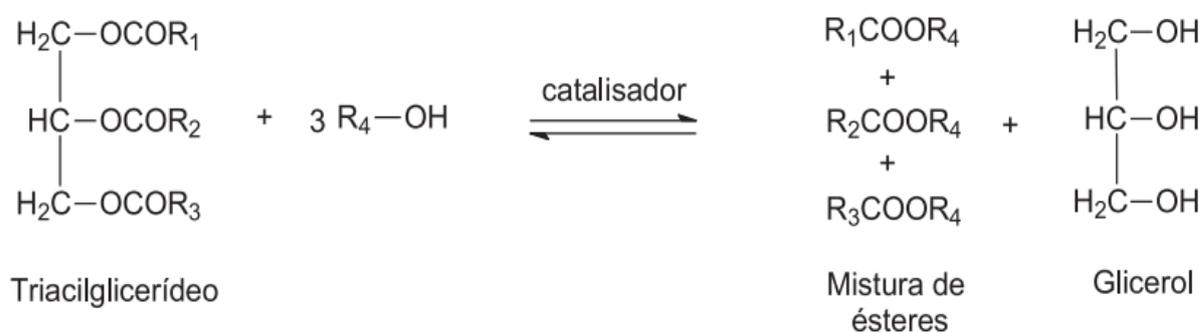
**Fonte: Martins et al., 2011.**

A produção do biodiesel com o sebo bovino já foi aprovada pela Agência Nacional do Petróleo (ANP) e a especificações para venda devem ser seguidas através da portaria ANP nº. 42. (AGEITEC).

O biodiesel de sebo bovino não é indicado para países de clima frio, pois precipita gordura em temperaturas menores de 5 °C (AGEITEC).

### 3.4 TRANSESTERIFICAÇÃO – CATALISADORES

O biodiesel pode ser produzido com a submissão de óleos vegetais ou gorduras animais com o processo de transesterificação, que a simples modo é uma reação química onde uma molécula de triglicerídio reage com um álcool de cadeia curta, na presença de um catalisador, resultando em ésteres alquílicos (biodiesel) e como subproduto, um triálcool chamado glicerol (ou glicerina, que é seu nome comercial) (KNOTHE *et al.*, 2006, p. 1). O processo de transesterificação é mostrado na Figura 4.

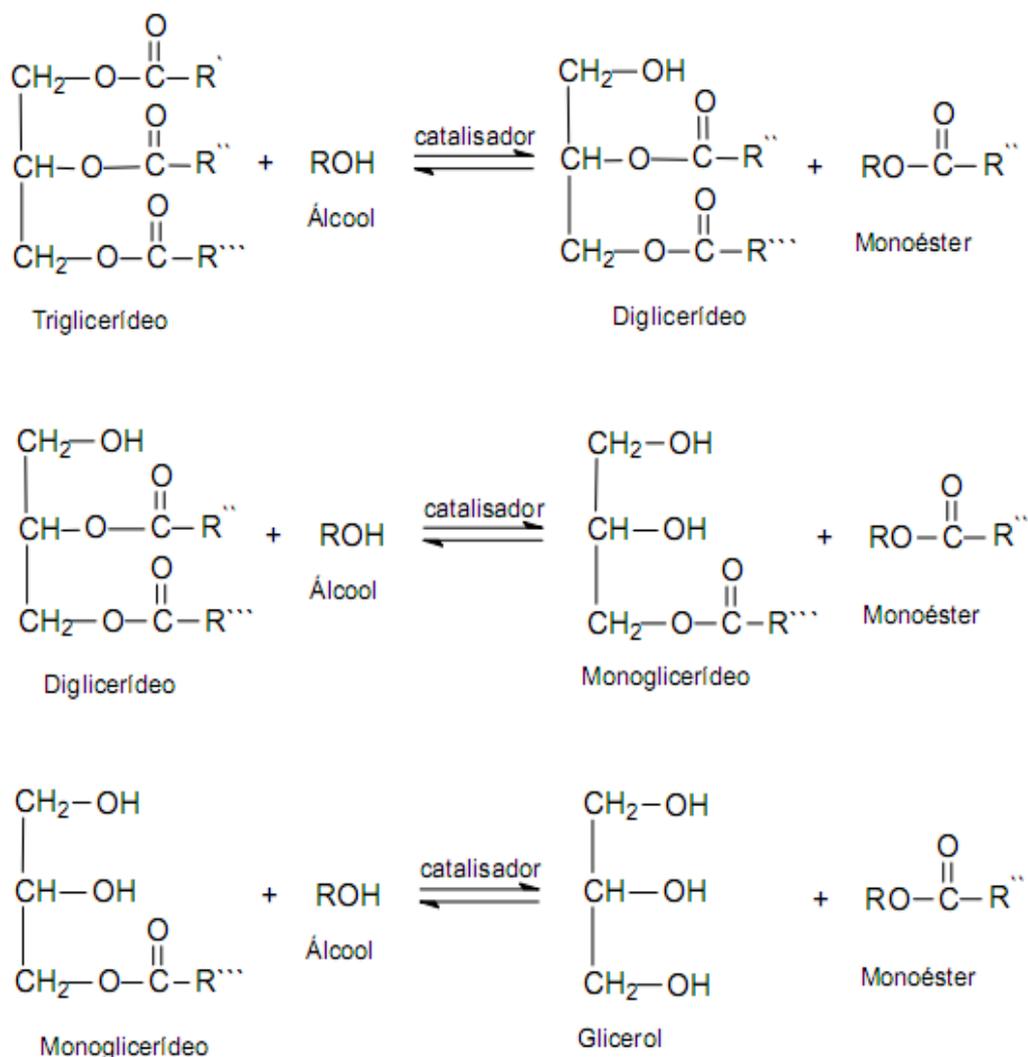


**Figura 4 - Esquema de reação de transesterificação**  
**Fonte: Geris (2007, p. 1370)**

A reação completa é a sequência de três reações reversíveis e consecutivas, onde intermediários são formados. Esses intermediários são monoglicerídeos e diglicerídeos (DANTAS, 2006, p. 7), mostrados na Figura 5.

De acordo com a estequiometria (Figura 4), 1 mol de um triglicerídeo é exigido para 3 mols de álcool. Mas o álcool é usado em excesso para que se aumente o rendimento, ou seja, desloca-se a reação para os produtos e também permite a sua separação do glicerol (GARCIA, 2006, p. 16).

Dos fatores que influenciam na reação, pode-se citar a razão molar utilizada entre o álcool e o óleo, temperatura, tempo de reação, grau de refino do óleo e presença de umidade e ácidos graxos livres. Sendo assim, para se obter o rendimento desejado deve-se fazer um estudo envolvendo esses parâmetros (FREEDMAN; PRYDE; MOUNTS, 1984).



**Figura 5 - Etapas da transesterificação**  
 Fonte: Silva (2008, p. 11).

Devido ao baixo custo, os ésteres metílicos são os mais utilizados na transesterificação (KNOTHE *et al.*, 2006) e também pelo fato de que a reação utilizando etanol é mais complexa, pois requer um álcool anidro e baixo teor de água para o óleo, com isso ocorre melhor a separação do glicerol (SCHUCHARDT; SERCHELI; VARGAS, 1998, p. 207). Todavia, do ponto de vista ambiental, o uso do etanol é mais vantajoso, visto que ele é renovável e muito menos tóxico que o metanol (DELATORRE, 2011). O etanol também se torna mais interessante por ser produzido em larga escala no Brasil (KNOTHE *et al.*, 2006).

Após a transesterificação ocorre a separação das fases. Essa separação se dá por decantação, onde a glicerina é a fase mais densa, enquanto que a mistura de ésteres é mais leve. O álcool em excesso pode ser recuperado nas duas fases, a glicerina obtida pode ser comercializada e os ésteres passam por processo de

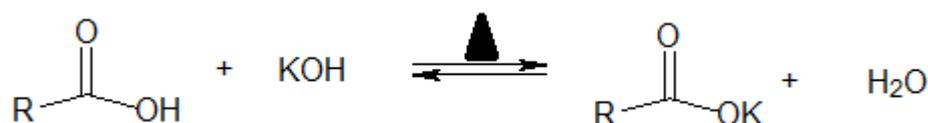
purificação, na qual ocorre a lavagem e secagem dos mesmos, e resultando enfim no biodiesel (CHRISTOFF, 2006).

### 3.5 ESTERIFICAÇÃO EM MEIO HOMOGÊNEO

Segundo Raspe *et al.* (2014 apud LOTERO *et al.*, 2005) quando o teor de ácidos graxos livres na matéria-prima é elevado, uma rota alternativa é a esterificação, que também pode ser usada para aproveitamento de resíduos de ácidos graxos.

A síntese dos ésteres alquílicos a partir de fontes oleaginosas torna-se viável economicamente com o uso de catalisadores adequados. Tradicionalmente, os processos catalíticos são feitos com ácidos e bases como aceleradores da reação (SKORONSKI *et al.*, 2013, apud MORRISON, 1966).

Diz-se índice de acidez a massa de hidróxido de potássio (KOH) em miligramas usados para a neutralização dos ácidos graxos livres de uma amostra de um grama de óleo. Calcula-se em função do volume de solução de KOH gasto em titulação.



**Figura 6 –Reação de neutralização do ácido graxo.**  
Fonte: Autoria Própria

A acidez não pode ser considerada uma constante e sim grau de degradação do óleo, já que vem da hidrólise parcial dos triglicerídeos (SILVA, 2013 apud CAVALCANTE, *et al.* 2010). Silva (2013 apud Cavalcante 2010; ZHANG 2003) diz que a esterificação é a reação dos ácidos Graxos livres (AGL) com álcoois, formando ésteres e água catalisados por um ácido, conforme Figura 7.



**Figura 7 - Reação de um ácido graxo livre com um álcool formando ésteres e água.**  
Fonte: Autoria própria

Ao contrário da catálise básica, a ácida tem conversão de triglicerídeos bastante inferior e se faz necessário o uso de maior quantidade de catalisador e

maior razão álcool/óleo. Também é preciso maior tempo de reação e consumo de energia. Porém essa catálise permite que se utilizem óleos com alto índice de ácidos graxos livres, fazendo ser possível o uso de óleos não refinados, resíduos industriais e óleos de frituras. Sendo assim, esse tratamento tem um futuro promissor no que diz respeito a produção de biodiesel (SOUZA, 2006).

## 4 METODOLOGIA

O sebo foi doado por um produtor da cidade de São Lourenço d'Oeste e não se sabe quais os cuidados que foram tomados até a coleta. Apenas que o sebo era do mesmo animal e já estava filtrado.

### 4.1 CARACTERIZAÇÃO DO SEBO

Antes de serem realizadas as reações de esterificação e transesterificação, foi preciso avaliar a qualidade do sebo para que com isso se conseguisse melhores resultados dos tratamentos e cálculo dos reagentes necessários para cada reação. Com isso, avaliou-se o índice de acidez, índice de saponificação e teor de umidade, todas as metodologias de acordo com Instituto Adolfo Lutz de análises de alimentos. Estas análises foram realizadas no Laqua, Laboratório de análises agroindustrial, na UTFPR, câmpus Pato Branco.

É possível converter de índice de acidez para porcentagem de ácidos graxos livres presentes no sebo, através da fórmula:

$$\text{Índice de acidez} = 1,99 \times \% \text{ AGL} \quad (1)$$

%AGL: Porcentagem de ácidos graxos livres

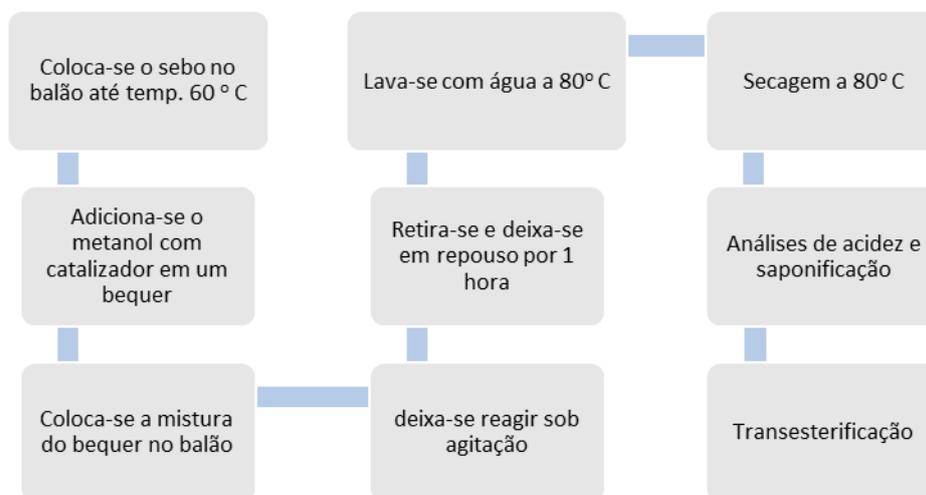
1,99: Supondo que todos os ácidos graxos livres são ácido oleico.

Supondo que a maior proporção de ácidos graxos livres é do ácido oleico (AOCS, 1993).

Com os valores de índice de acidez, saponificação e umidade calculou-se a massa molar média, volume de metanol utilizado, ácidos graxos livres.

### 4.2 ESTERIFICAÇÃO DO SEBO

As etapas seguidas para a esterificação são descritas na Figura 8.



**Figura 8 - Fluxograma da esterificação do sebo**  
 Fonte: Autoria própria

A fim de se avaliar qual o tratamento que mais faria diminuir o índice de acidez e saponificação, fez-se um planejamento fatorial  $2^2$  para estudar as variáveis: Teor de catalisador e razão molar óleo/metanol, conforme mostram as Tabelas 2 e 3. Os procedimentos foram realizados mantendo temperatura de 60 °C e tempo de reação de 60 min, o catalisador utilizado foi ácido sulfúrico P.A ( $H_2SO_4$ ).

**Tabela 2 - Estudo das variáveis do planejamento fatorial**

Variável	(-)	(+)
Quantidade de catalisador	2%	1%
Razão molar	1:12	1:9

**Tabela 3 - Estudo dos efeitos das variáveis do planejamento fatorial  $2^2$**

Ensaio	Quantidade de Catalisador	Razão Molar
1	-	-
2	+	-
3	-	+
4	+	+

Após a avaliação de qual ensaio que teve seu teor de ácidos graxos diminuído é que se seguiu com a reação de transesterificação.

### 4.3 OBTENÇÃO DO BIODIESEL

Com intuito de avaliar quais as melhores condições para obtenção do biodiesel e suas conversões, foi elaborado um planejamento fatorial  $2^2$  para que fosse possível estudar as variáveis: catalisadores (NaOH e KOH), porcentagem de catalisador e tempo de reação (30 e 45 min). Isso resultou em 8 experimentos feitos em duplicata conforme mostram as Tabelas 4 e 5. Fixou-se a razão molar óleo/metanol em 1:9.

**Tabela 4 – Estudo das variáveis do planejamento fatorial para NaOH e KOH.**

Variável	(-)	(+)
Quantidade de catalisador	0,5%	1 %
Tempo de reação (min)	30	45

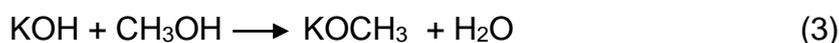
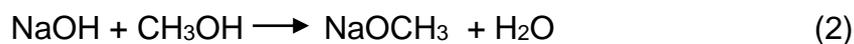
**Tabela 5 – Estudo dos efeitos das variáveis do planejamento fatorial  $2^2$  para NaOH e KOH.**

Ensaio	Quantidade de Catalisador	Tempo de reação
1	-	-
2	+	-
3	-	+
4	+	+

#### 4.3.1 Reação de transesterificação

Utilizou-se na reação de transesterificação 50 g de sebo, que foi fundido até temperatura de 60 °C em um béquer.

Em um erlenmayer colocou-se o catalisador com metanol, tampado com papel alumínio, para que se preparasse a mistura catalítica, nas proporções dadas no planejamento fatorial, com aquecimento e agitação. Depois de pronta a mistura, tem-se os metóxidos abaixo:



Ao atingir a temperatura de 60 °C, o sebo foi adicionado à mistura e deu-se início a reação de transesterificação, contando o tempo também conforme o planejamento fatorial.

#### 4.3.2 Separação das fases

Completada a reação, o produto foi transferido para um funil de separação. Após 24 h de decantação fez-se a separação das fases, onde a fase superior é biodiesel (ésteres), e a fase inferior é glicerina e álcool não reagido. O biodiesel passou por um processo de lavagem com solução de cloreto de sódio para que se facilitasse a separação novamente da fase desejada da fase água/álcool/glicerina/catalisador.

Posteriormente, fez-se o processo de secagem para que fosse retirado resíduos de álcool e água. Essa etapa foi feita em estufa a 100 °C por 12 h.

#### 4.4 CONVERSÃO DA REAÇÃO

Foram pesadas as fases do ésteres obtidas para posterior cálculo da conversão pela estequiometria da reação. Apesar de usar metanol em excesso na reação, apenas 3 mols é que são utilizados na reação gerando 1 mol de glicerina e 3 mols de ésteres. Com isso obtém-se o valor teórico de biodiesel. Em seguida pode-se calcular a conversão pela razão entre massa obtida na prática pela massa teórica.

$$\text{Conversão (m/m\%)} = \frac{m_{\text{bio}_{\text{exp}}}}{m_{\text{bio}_{\text{T}}}} \cdot 100 \quad (4)$$

$m_{\text{bio}_{\text{exp}}}$ : Massa do biodiesel obtida nos experimentos;

$m_{\text{bio}_{\text{T}}}$ : Massa teórica do biodiesel.

### 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 5.1 CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DO SEBO

O sebo bovino apresentava cor amarelo claro, sólido, indicando elevado teor de ácidos graxos saturados.

Pela análise do índice de acidez, obteve-se um valor de  $32,27 \pm 0,29$  mg KOH  $g^{-1}$ , que corresponde a 16,18% de AGL dados em ácido oleico.

Meher *et al.* (2010) recomendam que, se faça a transesterificação alcalina quando o óleo apresentar um quantidade de AGL menor que 3% e conforme Géris *et. al* (2007) é recomendado a catálise básica para índices de acidez de até 5 mg KOH  $g^{-1}$ . Valores acima deste recomenda-se a catálise ácida ou enzimática para que os valores elevados da acidez no processo não façam com que ocorra competição com a reação de saponificação. Sendo assim faz-se necessário a reação de esterificação com catálise ácida, para que o teor de AGL diminua e se faça possível a reação de transesterificação posteriormente, com um índice de acidez baixo.

Em seguida, nas análises de índice de saponificação obteve-se um valor de  $293,25 \pm 0,07$  mg KOH  $g^{-1}$ . Com esse valor pode-se determinar a massa molar do sebo, levando em consideração que 1 mol de triacilglicerídeo reage com 3 mols de hidróxido de potássio, o valor da massa molar foi de  $572,89$  g  $mol^{-1}$ .

O teor de umidade para o sebo bovino foi de  $0,01 \pm 0,001\%$ . Para a produção de biodiesel é preciso de um óleo com menor umidade possível, uma vez que umidade acima de 0,5% ocasiona a hidrólise de triglicerídeos formando AGL, aumentando a acidez e fazendo com que ocorra saponificação (quando for utilizado um catalisador básico) resultando em menores conversões. (MOURA, 2010) (BARROS; WUST; MEIER, 2008). No caso do sebo coletado para análises a umidade estava com valores menores que 0,5%, não ocasionando maior saponificação em função disso.

Os resultados mencionados acima foram dispostos na Tabela 6 e a partir destes valores pode-se fazer os cálculos dos reagentes para a reação de esterificação.

**Tabela 6 - Parâmetros físico-químicos**

Parâmetros	Resultados
Índice de Acidez	$32,27 \pm 0,29$
Índice de Saponificação de Koettstorfer	$293,25 \pm 0,07$
Umidade (%)	$0,01 \pm 0,001$

A partir destes valores podem-se fazer os cálculos dos reagentes para a esterificação

## 5.2 ESTERIFICAÇÃO

A esterificação foi realizada com o objetivo de avaliar em um planejamento fatorial quais condições forneciam melhores resultados de índice de acidez e saponificação, isto é, menores valores, para que se prosseguisse com a produção de biodiesel. Uma vez que nas condições iniciais, o sebo bovino não reagiria de forma satisfatória e formaria apenas sabão.

A Tabela 7 mostra o planejamento fatorial  $2^2$ , e seus resultados obtidos. Os experimentos foram realizados em temperatura de 60 °C e tempo de reação de 60 min. O catalisador utilizado foi ácido sulfúrico P.A.

**Tabela 7 - Resultados obtidos com a esterificação**

Ensaio	C	RM	C	RM	IA	IS	U
1	-1	-1	2%	1:12	0,61 ± 0,01	288,5 ± 0,01	0,01 ± 0,001
2	*1	-1	1,50%	1:12	1,22 ± 0,09	297,7 ± 0,03	0,01 ± 0,001
3	-1	*1	2%	1:09	11,6 ± 0,1	319,5 ± 0,01	0,01 ± 0,001
4	*1	*1	1,50%	1:09	6,14 ± 0,1	311,7 ± 0,02	0,01 ± 0,001

**C: Catalisador; RM: Razão Molar; IA: Índice de acidez; IS: Índice de saponificação; U: Umidade**

Pode-se observar que o melhor valor para IA e IS foi obtido no ensaio 1. Com esse valor pode-se seguir com a reação de transesterificação e obtenção do biodiesel. Para isso precisou-se calcular novamente os valores de massa molar para então saber a quantidade de metanol a ser utilizada.

A partir do novo índice de saponificação (288,5 mg KOH g<sup>-1</sup>) a massa molar estimada do sebo esterificado é de 582,32 g mol<sup>-1</sup>.

A Tabela 8 apresenta as características físico-químicas do sebo esterificado no ensaio 1.

**Tabela 8 – Propriedades físico-químicas do sebo esterificado**

Características	
Índice de Acidez (mg KOH g <sup>-1</sup> )	0,61 ± 0,01
Ácidos Graxos Livres (%)	0,30 ± 0,06
Índice de Saponificação (mg KOH g <sup>-1</sup> )	288,5 ± 0,079

Peso molecular (g mol <sup>-1</sup> )	582,32
Teor de Umidade (%)	0,01

Com as físico-químicas determinadas seguiu-se com a produção do biodiesel.

### 5.3 PRODUÇÃO DO BIODIESEL

Na produção do biodiesel foi utilizado o metanol por ser mais reativo e pela matéria-prima não ser de boa qualidade.

Quando se acrescentava o sebo na mistura catalítica, observava-se uma leve mudança na coloração para amarelo límpido.

Para o catalisador NaOH, as amostras 1 e 2, a separação das fases foi fácil. Nos ensaios 3 e 4 houve a separação das fases porém ficou sólido, ou seja, ocorreu a saponificação. Acredita-se que isso se deve ao maior teor de catalisador.

Para o KOH todas as amostras foram de fácil separação, com aspecto límpido na fase superior e coloração escura na fase inferior. As conversões foram visivelmente maiores para o KOH. Segundo Pereira (2012), possivelmente está relacionado o melhor desempenho deste catalisador com a diferença dos raios atômicos, onde o sódio tendo o menor pode ocorrer a alteração do equilíbrio na reação de transesterificação, facilitando a formação de sabão.

Os ésteres formados tiveram a mesma coloração amarela límpida. Apenas mudando as conversões.

### 5.4 CONVERSÃO

As conversões foram calculados segundo a equação 2, onde a massa teórica foi calculada pela estequiometria da reação e o experimental é a massa do biodiesel depois de seco em estufa e frio. Os valores estão expressos nas Tabelas 9 e 10. As melhores conversões significam melhor aproveitamento do sebo e melhores resultados dos parâmetros avaliados.

**Tabela 9 - Conversão do Biodiesel produzido com NaOH em duplicata**

NaOH					
Ensaio	Tempo (min)	Catalisador %	Tempo (min)	Catalisador %	R%
1	-	-	30	0,5	20,48

2	+	-	45	0,5	22,17
3	-	+	30	1	0
4	+	+	45	1	0
1	-	-	30	0,5	21,16
2	+	-	45	0,5	23,19
3	-	+	30	1	0
4	+	+	45	1	0

**Tabela 10 - Conversão do Biodiesel produzido com KOH em duplicata**

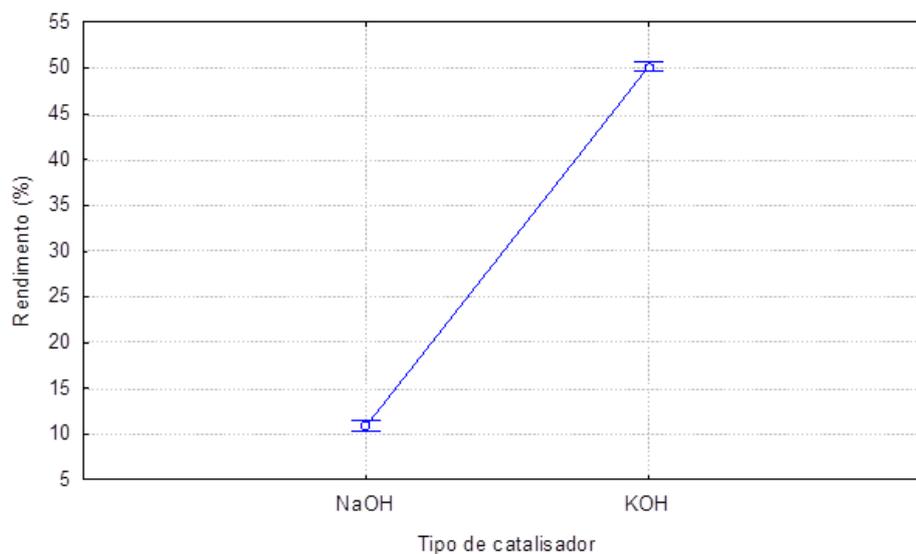
KOH					
Ensaio	Tempo (min)	Catalisador %	Tempo (min)	Catalisador %	R%
1	-	-	30	0,5	47,27
2	+	-	45	0,5	51,19
3	-	+	30	1	50,92
4	+	+	45	1	49,43
1	-	-	30	0,5	48,24
2	+	-	45	0,5	52,98
3	-	+	30	1	50,61
4	+	+	45	1	50,71

Observa-se que para o catalisador NaOH, as conversões foram bem abaixo dos valores obtidos utilizando-se o KOH. Principalmente para valores mais elevados de catalisador, que saponificaram. A maior conversão foi para os ensaios 2 e 6, que são as duplicatas, realizado com razão molar 1:9 (óleo/metanol), 0,5% de catalisador e tempo de reação de 45 min, com conversão média de 22,68%. Pode-se observar que o tempo pouco influenciou. Já o percentual de catalisador foi fator determinante na reação.

Na Tabela 10, mostra os valores obtidos para o catalisador KOH. A melhor conversão foi verificado nos ensaios 2 e 6, duplicatas, onde utilizou-se 0,5% de catalisador e 45 minutos de reação, com conversão média de 52,08%.

Esses resultados também podem ser interpretados pela quimiometria. Onde se melhor observa os comportamentos dos catalisadores e tempo em função da conversão da reação, bem como compara os catalisadores.

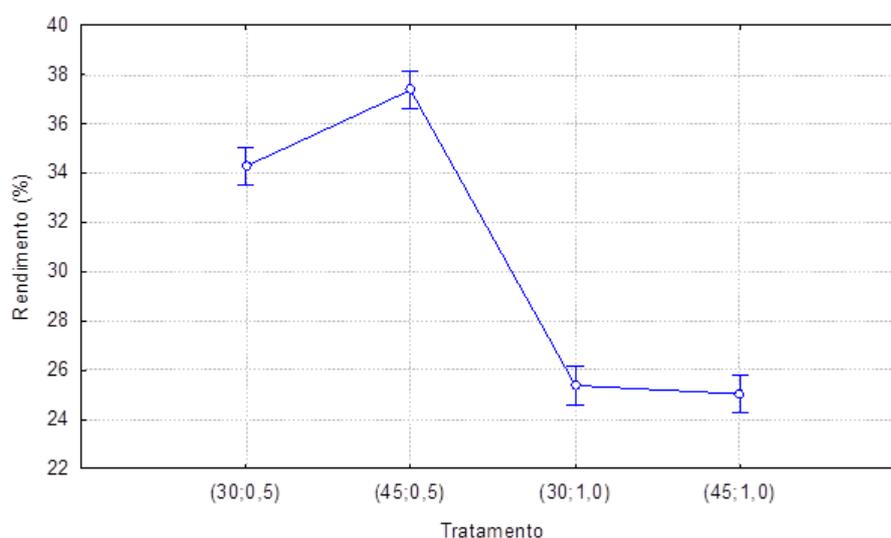
Na Figura 9, se observa a conversão das reações de esterificação na presença de seus respectivos catalisadores, hidróxido de sódio e hidróxido de potássio.



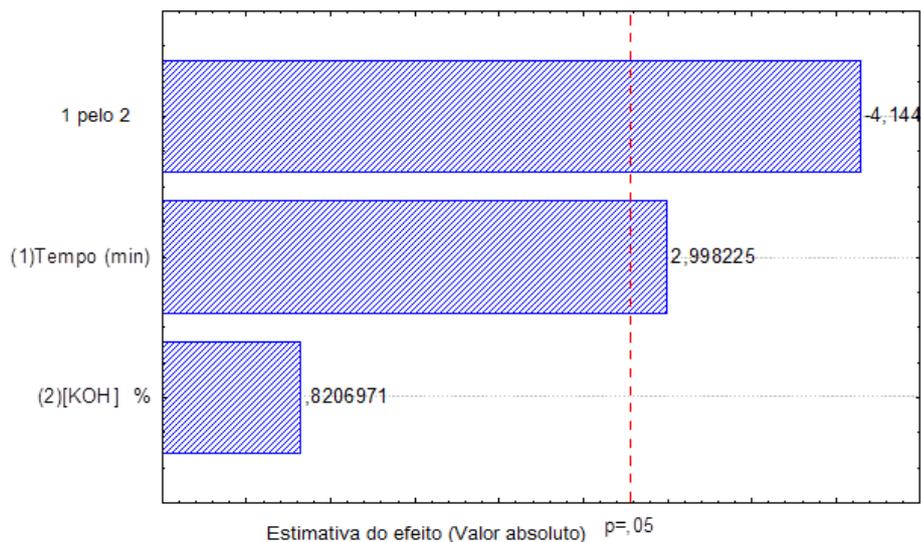
**Figura 9 – Conversão médio das reações de esterificação com os catalisadores NaOH e KOH.**

Nota-se que conforme citado, o fato do catalisador KOH ser melhor, pode ser também observado nesta figura. Verifica-se uma maior conversão para reações de esterificações com o catalisador KOH em comparação com o outro catalisador, NaOH.

Na Figura 10 constata-se que a relação entre os tratamentos utilizados e os rendimentos obtidos nas reações de esterificações para produção de biodiesel. Pode-se afirmar que o tratamento (45;05) é o que se tem maior conversão.

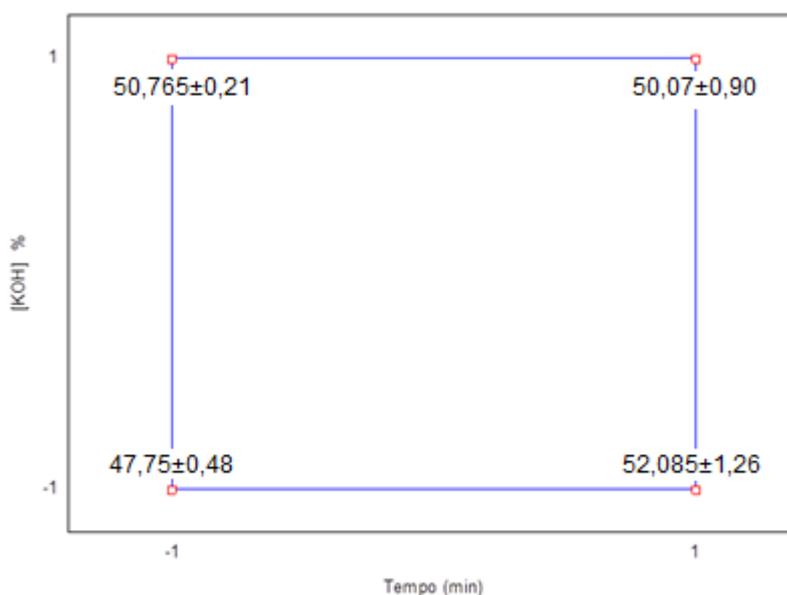


**Figura 10 – Conversão das reações de esterificações para produção de biodiesel Relação em seus respectivos tratamentos.**



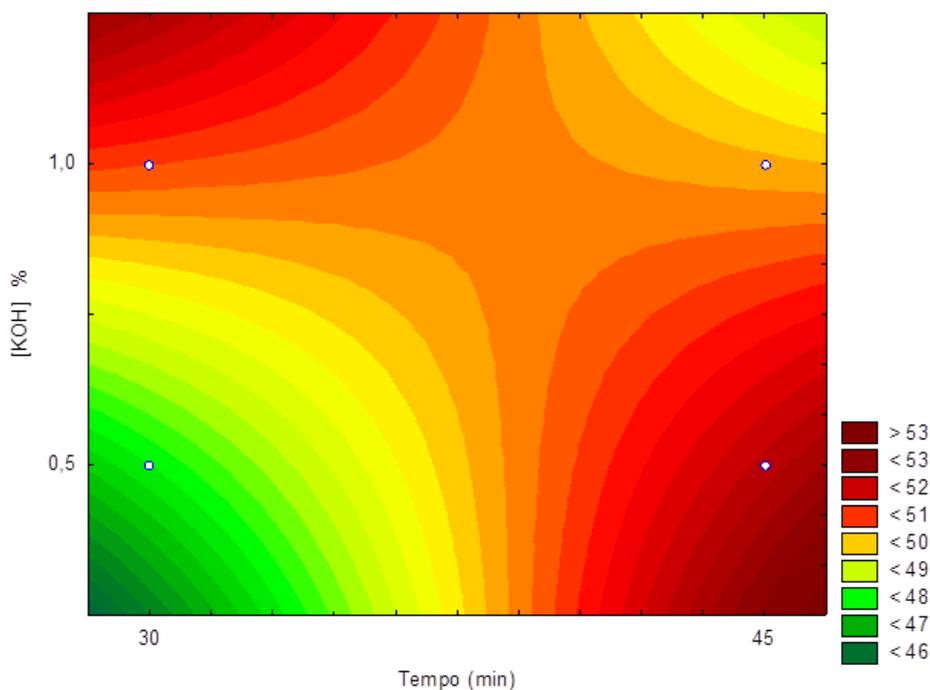
**Figura 11 - Gráfico de Pareto das conversões da reação de transesterificação para o KOH**

No gráfico de Pareto para o catalisador KOH (Figura 11), nota-se que a concentração de catalisador não foi significativa. Apenas o tempo de reação e a interação entre os fatores influenciaram nas conversões das reações. Quando se interagem os dois efeitos, obtém-se uma resposta significativa e negativa com valor de -4,144. Denota-se que, quando se aumenta a concentração, concomitantemente com o tempo, as conversões da reação diminuem. Apenas o tempo teve significância positiva para as conversões da reação, com um valor de 2,998225, pode-se afirmar que o quando se aumenta o tempo de reação, aumenta-se também a conversão.



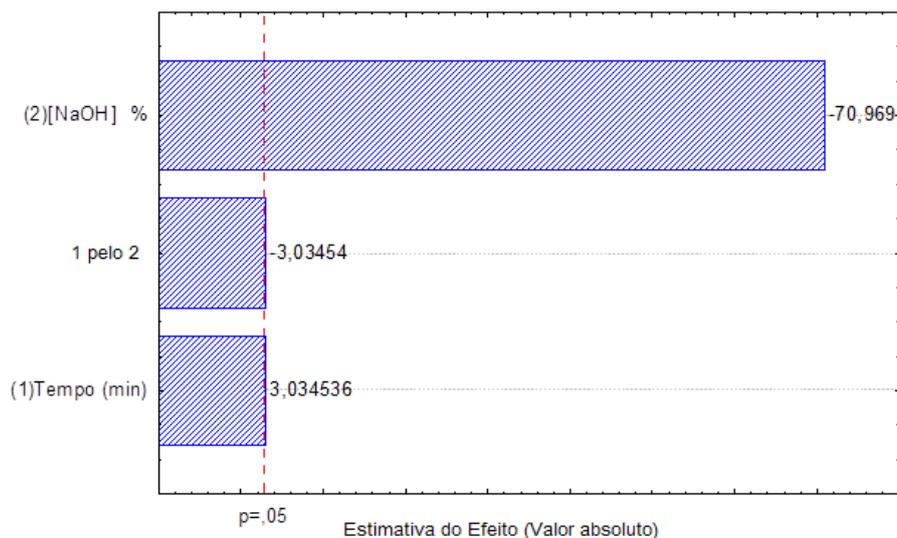
**Figura 12 - Correlação do tempo e concentração de KOH pela conversão.**

A Figura 12 mostra uma relação entre o tempo de reação e a concentração de catalisador. Onde se pode notar que as conversões melhores foram da concentração de catalisador em -1 e o tempo em 1, assim uma menor concentração e maior intervalo de tempo para KOH resultou em melhores conversão na reação de transesterificação.



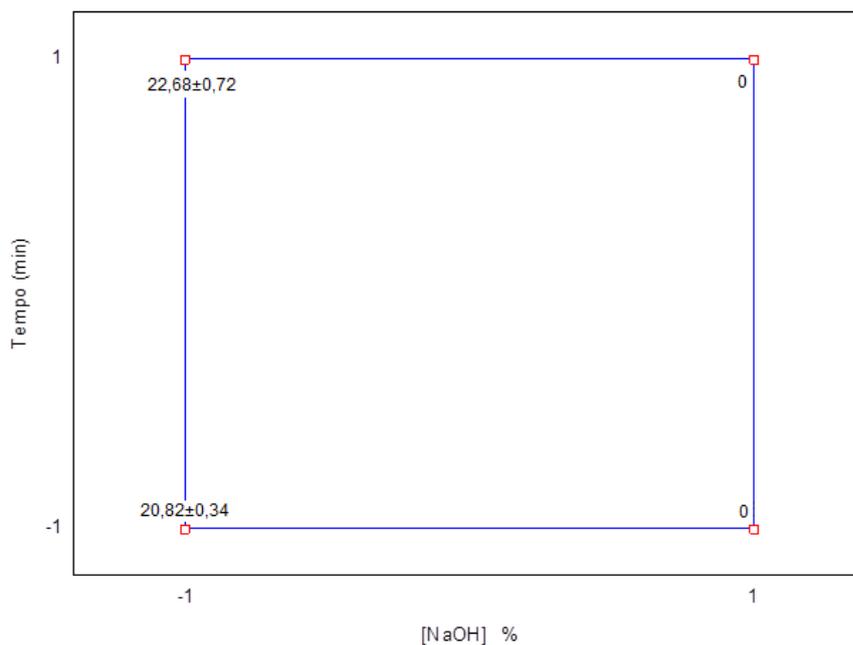
**Figura 13 - Superfície de resposta das conversões da reação de transesterificação em função da concentração do catalisador e do tempo de reação para o KOH.**

Observa-se a superfície de resposta na Figura 13, onde é feita a relação entre tempo, catalisador e a conversão. Esta superfície mostra que nas partes mais escuras do gráfico é que tem-se as melhores conversões. Com isso pode-se afirmar que com uma concentração menor de catalisador e um tempo maior se obtém maiores conversões (superfície vermelha escura) e com maiores concentrações de catalisador e menor tempo, menores são as conversões.



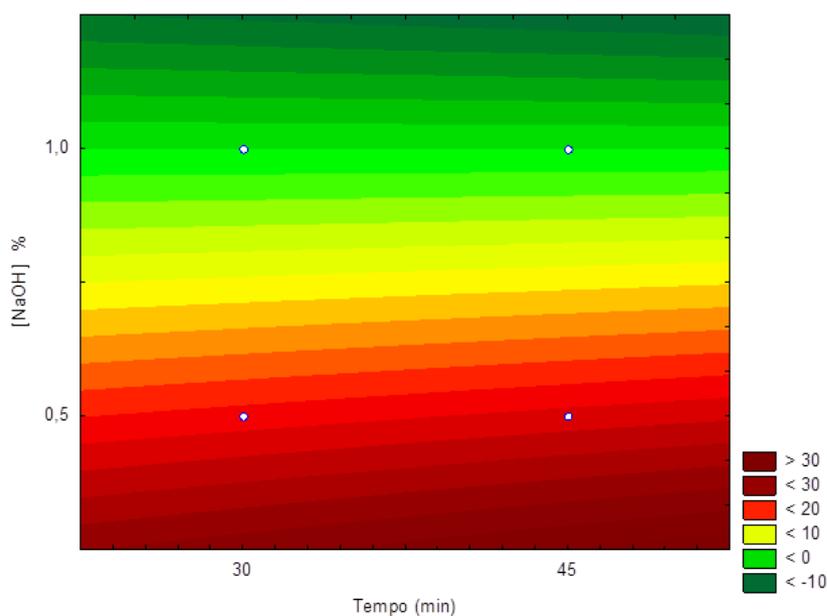
**Figura 14 - Gráfico de Pareto para as conversões da reação de transesterificação com o NaOH**

Na Figura 14 tem-se o Gráfico de Pareto para as conversões obtidas com o catalisador NaOH. É possível notar que ao contrário do que se vê para o KOH, apenas a concentração de catalisador influenciou nas conversões, porém é importante a visualização de que essa influência é negativa com um valor de -70,969 que informa que quando se aumenta a concentração de NaOH ele interfere negativamente e significativamente na conversão da reação. Observa-se também que é significativa a interação entre a concentração com o tempo, que mostra que quando aumenta-se a concentração do catalisador e concomitantemente o tempo de reação, as conversões da reação, da mesma maneira como o que aconteceu com o outro catalisador, KOH. Ou seja, tempos altos de reação com concentrações altas de NaOH parecem inibir a reação. Porém esta interação está no limite da linha de significância, podendo desconsidera-la. O fator tempo também apresenta valor bem próximo da linha de significância, mas não se pode deixar de comentar que é uma significância positiva, ainda que pequena.



**Figura 15 - Correlação do tempo e concentração de NaOH pela conversão.**

A figura 14 informa a conversão da reação, quando se varia o tempo e a concentração de catalisador. Verifica-se que a melhor conversão é quando se tem o tempo em 1 e a concentração de NaOH em -1. Isso deixa claro que uma melhor conversão é obtido quando se mantem concentrações menores de catalisador e um tempo de reação maior.



**Figura 16 - Superfície de resposta das conversões da reação de transesterificação em função da concentração de catalisador e tempo para o NaOH.**

Por fim, ao analisar a superfície de resposta das conversões obtidas com o catalisador NaOH, confirma-se que as melhores conversões são obtidas com maiores tempos (superfície horizontal vermelha escura) e concentrações de 0,5% (superfície vermelha clara). Esta análise deixa claro, que há uma grande tendência de que quando se aumentar o tempo, a conversão será maior, e quando se diminui a concentração do catalisador (NaOH), acontecerá o contrário.

## 6 CONCLUSÃO

Verificou-se que é possível a obtenção do biodiesel com sebo bovino.

Ainda que a matéria-prima contenha elevados teores de AGL, conseguiu-se uma rota alternativa, tornando a síntese de biodiesel mais viável.

Com a reação de esterificação, considerada como um pré-tratamento do sebo, foi possível diminuir os índices de acidez e de saponificação, tornando a produção de biodiesel possível para essa gordura.

Foi possível verificar boa conversão para o catalisador KOH, porém nota-se que com mais estudos desde a etapa de esterificação até a transesterificação pode-se encontrar melhor conversão.

As conversões foram de aproximadamente 20% para o NaOH e de 50% para o KOH. Com os estudos realizados foi possível afirmar a importância de cada variável. A quantidade de catalisador foi em geral o fator mais importante, sendo que maior quantidade do mesmo forneceram menor conversão. O tempo também colaborou para a reação, porém em geral de forma menos significativa, onde a conversão pouco mudava quando se aumentava o tempo de reação.

Como o sebo bovino é um resíduo, então a produção de biodiesel não é só uma forma de tratamento como também uma rota alternativa para a substituição dos combustíveis de fontes não renováveis.

## REFERÊNCIAS

ANP, **Resolução nº 42 de 24 de novembro de 2004**. Disponível em: <[http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/resolucoes\\_anp/2006/julho/ranp%2015%20-%202006.xml?f=templates\\$fn=default.htm&sync=1&vid=anp:10.1048/enu](http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2006/julho/ranp%2015%20-%202006.xml?f=templates$fn=default.htm&sync=1&vid=anp:10.1048/enu)>. Acesso em: 20 jun. 2014.

AGEITEC – AGÊNCIA EMBRAPA DE INFORMAÇÃO TECNOLÓGICA disponível em: <http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/agroenergia/arvore/CONT000fj1om7kf02wyiv802hvm3jholyoom.html>. Acesso em: 07 jun. 2014.

ANDRADE FILHO, M. Aspectos Técnicos e Econômicos da Produção de Biodiesel: o caso do sebo bovino como matéria-prima. Dissertação de Mestrado em Energia. Universidade Salvador, Bahia, 2007, 120 p.

AOCS. **Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society**; AOCS, Champaign, 1993.

BARBOSA, Banny S. et. al. Aproveitamento do Óleo das Amêndoas de Tucumã do Amazonas na Produção de Biodiesel. **ACTA Amazônica**, vol. 39, n. 2, p. 371 – 376, 2009.

BARROS, Antônio A. C.; WUST, Elizane; MEIR, Henry F. Estudo da viabilidade técnico-científica da produção de biodiesel a partir de resíduos gordurosos. **Eng. Sanit. Ambient.** v.13, n. 3, p. 255-262, jul/set 2008.

BIODIESELBR. Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com>> Acesso em: 16 jun. 2013.

BRITO, Yarandner Costa. **Esterificação e transesterificação em presença de complexos de titânio e zircônio**, 2008. 71 f. Dissertação. Mestrado em Química e Biotecnologia. IQB – UFAL, Alagoas, 2008.

CHRISTOFF, Paulo. **Produção de biodiesel a partir do óleo residual de fritura comercial**. 2007, 83 f. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento - LACTEC, Programa de Pós-Graduação em Desenvolvimento de Tecnologia, Curitiba 2006.

DANTAS, Hémersson J. **Estudo termoanalítico cinético e reológico de biodiesel derivado do óleo de algodão ( *Gossypium hisutum* )**. 2006. 122 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Centro de ciências exatas e da natureza, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2006.

DELATORRE, Andréia B. et al. Produção de biodiesel: considerações sobre as diferentes Matérias-primas e rotas tecnológicas de processos. **Revista Científica Perspectivas Online**. Curitiba, v. 1, n. 1, p. 21-47, 2011. Disponível em: <<http://seer.perspectivasonline.com.br/>>. Acesso em: 19 jun. 2014.

FARIA, A. A.; LELES, M. I. G.; IONASHIRO, M., et al. Estudo da Estabilidade Térmica de Óleos e Gorduras Vegetais por TG/DTG e DTA. *Ecl. Quím*, São Paulo, v. 27, p. 111-119, 2002.

FELIZARDO, Pedro M. **Produção de Biodiesel a Partir de Óleos Usados de Fritura**. Relatório de estágio. Lisboa: IST, 2003.

FREEDMAN, B.; PRYDE, E. H.; MOUNTS, T. L. Variables Affecting the Yields of Fatty Esters from Transesterified Vegetable Oils. **J. Am. Oil Chem. Soc.** v. 61, n. 10, p. 1638- 1643, out. 1984.

GARCIA, Camila M. **Transesterificação de óleos vegetais**. 2006. 146f. Dissertação (Mestrado em Química Inorgânica) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2006.

GERIS, Regina. et. al. Biodiesel de Soja - Reação de Transesterificação para Aulas Práticas de Química Orgânica. **Química Nova**, v. 30, n. 5, p. 1369-1373, mai. 2007.

HIDALGO, F. J.; ZAMORA, R. Edible oil analysis by high-resolution nuclear magnetic resonance spectroscopy: recent advances and future perspectives. *Trends in Food Science & Technology*, v. 14, p. 499 – 506. 2003.

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

KNOTHE, Gerhard; KRAHL, Jurgen.; GERPEN, Jon V.; RAMOS, Luiz P. **Manual do biodiesel**. São Paulo: Edgard Blucher, 2006.

MARTINS, R.; NACHILUK, K.; BUENO, C.R.F.; FREITAS, S.M. O biodiesel de sebo bovino no Brasil. *Informações Econômicas*, São Paulo, v. 41, n.5, maio 2011.

MEHER, Lekha C. SAGAR D.V. NAIK S.N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification— a review. **Renew. Sust. Energ. Rev**, vol. 10, no. 3, pp. 248–268, 2006.

MERÇON, Fábio. O que é uma gordura trans? **Química Nova na Escola**, v. 32. n. 2, p. 78-83, mai. 2010.

MILLER KLEIN. **Use of tallow in biodiesel**, Out. 2006. Disponível em: <[http://www.hgca.com/publications/documents/Use\\_of\\_Tallow\\_in\\_Biodiesel.pdf](http://www.hgca.com/publications/documents/Use_of_Tallow_in_Biodiesel.pdf)>. On line. Acesso em: 19 jun. 2014.)

MORETTO, Eliane; ALVES, Roseane f. **Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos**. São Paulo: Livraria Varela, 1998.

MOURA, Bruna S. **Transesterificação Alcalina de Óleos Vegetais para Produção de Biodiesel: Avaliação Técnica e Econômica**. 2010. 166f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Seropédica, 2010.

PEREIRA, Pedro Paulo. **Biodiesel e Agricultura Familiar: Estudo do Nabo Forrageiro, 2012, Dissertação de Mestrado** – Programa de Pós-Graduação em Desenvolvimento Regional da Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2012.

RASPE, T. D. et al. **Esterificação homogênea dos ácidos graxos livres do óleo da polpa de macaúba**, v. 7, n. 1, p. 45-54, 20014.

REPORTER BRASIL, O Brasil dos Agrocombustíveis, gordura animal, dendê, algodão, pinhão-manso, girassol e canola: impacto das lavouras sobre a terra, o meio ambiente e a sociedade. **Centro de Monitoramento de Agrocombustíveis, ONG Repórter Brasil**, 2009, 69 p.

SAUER, I.L.; QUEIROZ, M.S.; MIRAGAYA, F.C.G.; MASCARENHAS, R.C.; QUINTINO JÚNIOR, A.R. Energias renováveis: ações e perspectivas na Petrobras. **Bahia Análise e Dados**, Salvador, v. 16, n. 1, p. 9-22, jun. 2006.

SCHUCHARDT, Ulf; ROSSI, V. Adriana; MARCINIUK, L, Letícia; GARCIA, Camila; RINALDI, Roberto. Síntese de biodiesel: uma proposta contextualizada de experimento para laboratório de química geral. **Química Nova**, v. 30, n. 5, p. 0100-4042, 2007.

SILVA, Laelson de Lira. **Estudos de Óleos Residuais Oriundos de Processo de Fritura e Qualificação desses para Obtenção de Monoésteres (biodiesel)**. 2008. 65 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Alagoas. Maceió, 2008.

SILVA, T. A. R. da; Neto, W. B. **Estudo da Redução da Acidez do Óleo Residual para a Produção de Biodiesel Utilizando Planejamento Fatorial Fracionado**, Revista virtual Química, v. 5, n. 5, p. 828-839, 2013.

SKORONSKI E. et al. **Otimização da esterificação de ácido hexanóico com n-butanol empregando lipase**, Química Nova, v. 36, n. 3, p. 364-367, 2013.

SOLOMONS, T. W.; **Química Orgânica II**. 7 ed. LTC, Rio de Janeiro, 2002.

SOUZA, C. A. De. **Sistemas catalíticos na produção de biodiesel por meio de óleo residual**, 2006. Disponível em: <<http://www.proceedings.scielo.br/pdf/agrener/n6v2/110.pdf>> Acesso em 07 de novembro de 2014.

VICENTE, G. MARTYNEZ, M. ARACIL, J. **Optimisation of integrated biodiesel production. Part I. A study of the biodiesel purity and yield**. Bioresource Technology, V 98, n. 9, p. 1724-1733, July, 2007.

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