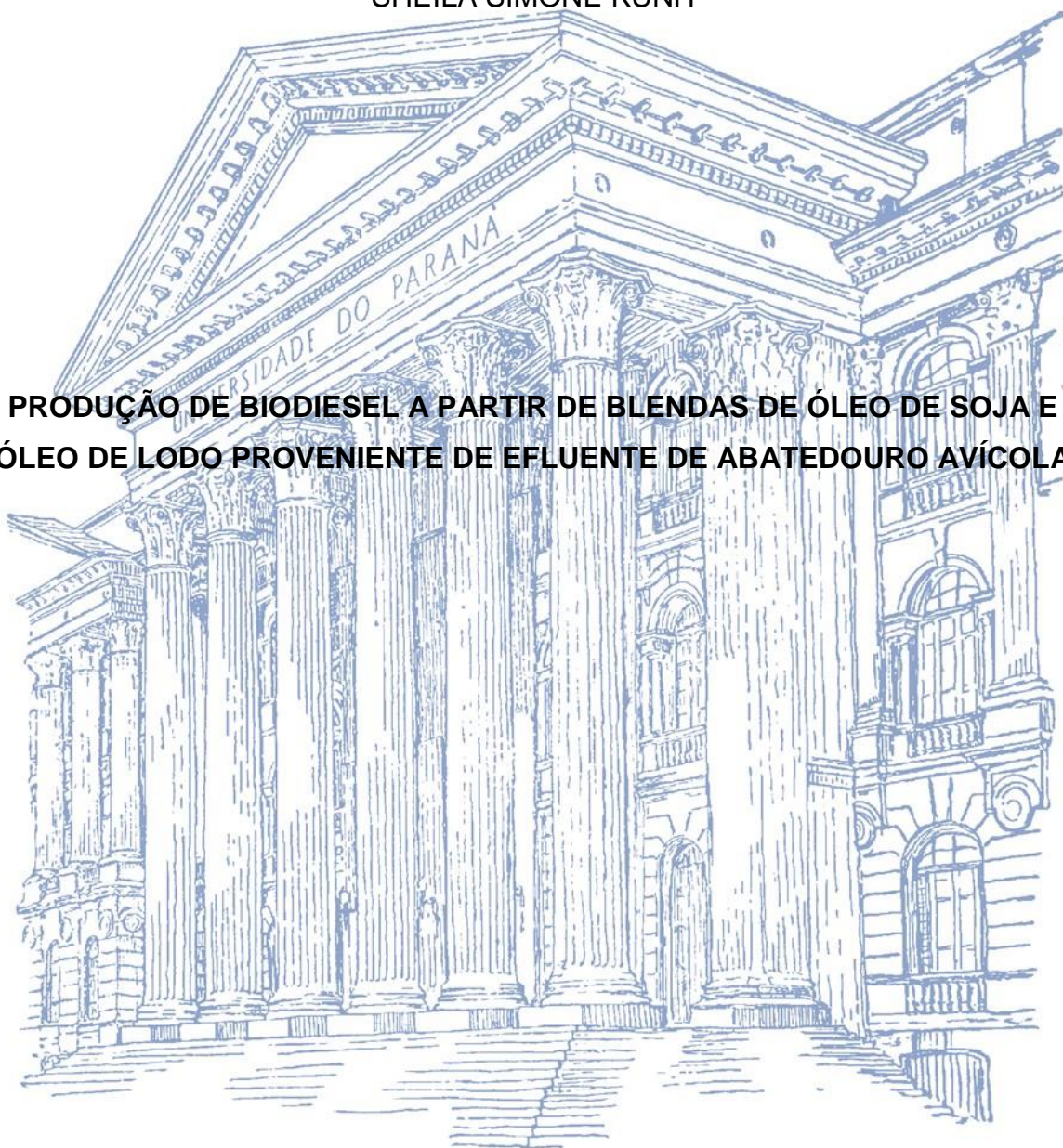


UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

SHEILA SIMONE KUNH

**PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DE BLENDA DE ÓLEO DE SOJA E
ÓLEO DE LODO PROVENIENTE DE EFLUENTE DE ABATEDOURO AVÍCOLA**



PALOTINA-PR

2017

SHEILA SIMONE KUNH

**PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DE BLENDS DE ÓLEO DE SOJA E
ÓLEO DE LODO PROVENIENTE DE EFLUENTE DE ABATEDOURO AVÍCOLA**

Dissertação apresentada como requisito parcial a obtenção do grau de Mestre em Tecnologias de Bioprodutos Agroindustriais, no curso de Pós-Graduação em Tecnologias de Bioprodutos Agroindustriais, do Setor de Palotina, da Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Helton José Alves

Coorientadora: Prof. Dra. Maria Cristina Milinsk

PALOTINA

2017

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

K96 Kunh, Sheila Simone
Produção de biodiesel a partir de blendas de óleo de soja e óleo de lodo proveniente de efluente de abatedouro avícola / Sheila Simone Kunh.- Palotina, 2017.
74f.

Orientador: Helton José Alves.
Coorientadora: Maria Cristina Milinsk.
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Paraná, Setor Palotina, Programa de Pós-Graduação em Tecnologias de Bioprodutos Agroindustriais.

1. Biodiesel. 2. Óleo de lodo. 3. Reciclagem.
I. Alves, Helton José. II. Milinsk, Maria Cristina. III. Universidade Federal do Paraná. IV. Título.

CDU 620.9



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
Setor PALOTINA
Programa de Pós-Graduação TECNOLOGIAS DE BIOPRODUTOS AGROINDUSTRI

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em TECNOLOGIAS DE BIOPRODUTOS AGROINDUSTRIAIS da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da dissertação de Mestrado de **SHEILA SIMONE KUNH** intitulada: **PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DE BLENDS DE ÓLEO DE SOJA E ÓLEO DE LODO PROVENIENTE DE EFLUENTE DE ABATEDOURO AVÍCOLA**, após terem inquirido a aluna e realizado a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO.

PALOTINA, 15 de Março de 2017.

HELTON JOSE ALVES

Presidente da Banca Examinadora (UFPR)

IVONETE ROSSI BAUTITZ

Avaliador Interno (UFPR)

AILEY APARECIDA COELHO TANAMATI

Avaliador Externo (UFPR)

Dedico esse trabalho a Jesus Misericordioso que com sua infinita misericórdia me carregou no colo no período mais difícil de minha vida; a meus filhos Letícia e Gabriel que foram meus inspiradores, onde durante minha ausência o meu pensamento e coração estavam com eles; a meu sogro Carlos e sogra Cida que foram os pais de meus filhos durante minha jornada dupla de trabalho e estudos; a meus pais Nélio e Lira que sempre acreditaram no meu potencial e que me deram a vida; a meu esposo Agmar pelas palavras, apoio e incentivo.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelo dom da vida, a Jesus pelo exemplo a ser seguido e a nossa mãe Maria por sempre estar intercedendo junto a seu filho Jesus pela minha família.

A meu orientador, Prof Dr Helton que sempre esteve disposto a me auxiliar mesmo em suas horas de descanso. Obrigada pelas palavras como Professor, como orientador, como amigo, como pai, que Deus o abençoe eternamente.

A minha co orientadora Profa Dra Maria Cristina que não mediu esforços para me ajudar, obrigada pelos seus ensinamentos tanto profissional como pessoal, obrigada por ser esse exemplo de profissional, de mulher, de mãe, obrigada por ser essa pessoa iluminada por Deus.

A Ângela, que foi quem iniciou os trabalhos comigo e hoje já é uma profissional formada e segue sua carreira profissional com dedicação.

A Fabiana, que foi quem terminou os trabalhos junto comigo, sempre me ajudando sem medir esforços, rindo e chorando junto comigo, obrigada pelos queijos, obrigada por ser esse exemplo de estudante, dedicada, objetiva e sempre tentando o sim, pois o não já tem.

Aos técnicos da UFPR, Guilherme, Aline, Larissa, Raquel, Carine e Maiara que não mediram esforços para me ajudar sempre que precisei.

Ao Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais (CCDM) da Universidade Federal de São Carlos – SP, em especial ao Cristie que sempre prestativo nos auxiliou nas análises.

As Secretarias da pós-graduação, que sempre nos repassaram as informações necessárias para o andamento das atividades.

A Cida, bibliotecária que sempre atenciosa e prestativa nos atendeu prontamente.

Aos Professores que compõe a banca, pela atenção e disposição.

*“Não existe nada de completamente errado no mundo, mesmo um relógio parado,
consegue estar certo duas vezes por dia”*

PAULO COELHO

RESUMO

A indústria avícola tem como característica um elevado consumo de água em todos os processos de produção. O tratamento físico-químico do efluente proveniente da industrialização gera como resíduo um material denominado lodo que pode ser centrifugado gerando 3 novos resíduos: lodo com baixa umidade, óleo do lodo (de caráter ácido) e o clarificado. Uma alternativa sustentável de destinar corretamente os subprodutos gerados a partir do processamento térmico e centrífugo do lodo é a reciclagem. Neste sentido, um dos objetivos deste trabalho foi a formação de blendas com o óleo de lodo obtido do tratamento de efluentes do abatedouro avícola e óleo de soja, para obtenção de ésteres metílicos através da reação de transesterificação. A determinação das características físico-químicas do óleo se faz necessária para avaliar seu potencial como matéria-prima na reação de transesterificação para produção de biodiesel, sendo o teor de água e a acidez importantes parâmetros de controle. Assim, as amostras de óleo de lodo foram coletadas mensalmente em uma agroindústria da região oeste do Paraná, por 12 meses consecutivos, sendo pré-tratadas à 70 °C com posterior filtração e analisadas quanto à acidez, densidade a 20 °C, índice de peróxido, teor de água e índice de saponificação, obtendo os seguintes resultados mínimo e máximo ao decorrer do período estudado, respectivamente: 1,38 a 4,33 mg KOH/g; 0,91 a 0,93 g/cm³; 2,26 a 29,01 meq/g; 0,09 a 0,89% e 32,44 a 98,21 mg. O óleo em questão apresentou elevada acidez, sofrendo maiores variações no período avaliado quanto ao índice de peróxido, teor de água e índice de acidez. Para minimizar o índice de acidez e garantir a rota de transesterificação, foram produzidas blendas que variaram de 5% a 90% de óleo de lodo incorporado no óleo de soja. Realizou-se a reação de transesterificação via catálise básica nas condições reacionais: razão molar blenda:metanol de 1:6; 0,5% ($m_{cat}/m_{óleo}$) de NaOH; temperatura de 65 °C; e tempo de 60 min. A conversão de ácidos graxos em ésteres metílicos ficou acima de 90% com adição de até 20% de óleo de lodo juntamente com óleo de soja, destacando-se a Blenda B1 com adição de 5% de óleo de lodo que obteve conversão de 99%.

Palavras chave: Óleo de lodo, reciclagem, biodiesel

ABSTRACT

The poultry industry has a high consumption of water in all production processes. The physical chemical treatment of the effluent from industrialization generates as waste a material called sludge that can be centrifuged generating 3 new residues: sludge with low humidity, sludge oil (acid character) and clarified. A sustainable alternative destined correctly target the by-products generated from processing thermal and centrifugal of sludge is recycling. Recycling in addition to reducing environmental impacts is of great interest to agroindustry, where a possible environmental liability can become a source of revenue or an alternative to reduce operating costs. In this sense, one of the objectives of this work was the formation of blends with the sludge oil obtained from the treatment of poultry slaughterhouse effluents and soybean oil to obtain methyl esters through the transesterification reaction. The determination of the physical chemical characteristics of the oil is necessary to evaluate its potential as a raw material in the reaction of transesterification for biodiesel production, being the water content and the acidity important control parameters. The sludge oil samples were collected monthly in an agroindustry of the western region of Paraná, for 12 consecutive months, being pre-treated at 70 °C with subsequent filtration and analyzed for acidity, density at 20 °C, peroxide index, Water content and saponification index, obtaining the following minimum and maximum results during the studied period, respectively: 1.38 to 4.33 mg KOH / g; 0.91 to 0.93 g / cm³; 2.26 to 29.01 meq / g; 0.09 to 0.89% and 32.44 to 98.21 mg. The oil in question has high acidity, suffering greater variations in the period evaluated as the peroxide index, water content and acidity index. To minimize the acidity index and ensure the transesterification route, blends ranging from 5% to 90% of the sludge oil incorporated in the soybean oil were produced. The transesterification reaction was carried out via basic catalysis under the reaction conditions: molar ratio: methanol of 1: 6; 0.5% (mcat / mmol) of NaOH; temperature of 65 ° C; and time of 60 min. The conversion of fatty acids to methyl esters was above 90% with addition of up to 20% of sludge oil together with soybean oil, especially Blends B1 with addition of 5% sludge oil, which obtained a conversion of 99% .

Key-words: Sludge oil, recycling, biodiesel

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - PRINCIPAIS RESÍDUOS GERADOS NO PROCESSO DE ABATE DE AVES.....	17
FIGURA 2 - TRATAMENTO DE EFLUENTES	19
FIGURA 3 - PRODUÇÃO DE BIODIESEL POR MATÉRIA PRIMA	24
FIGURA 4 - REPRESENTAÇÃO DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO.....	26
FIGURA 5 - CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO DE LODO	33
FIGURA 6 - PRÉ TRATAMENTO DO ÓLEO DE LODO	34
FIGURA 7 - CARACTERIZAÇÃO DAS BLENAS DE ÓLEO DE LODO COM ÓLEO DE SOJA	35
FIGURA 8 - TITULADOR V20 VOLUMETRIC KF TITRATOR	37
FIGURA 9 - BLENAS DE ÓLEO DE SOJA COM ÓLEO DE LODO (% DE ÓLEO DE LODO)	40
FIGURA 10 - REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO.....	41
FIGURA 11 - ANÁLISES DE QUALIDADE DO BIODIESEL	42
FIGURA 12 - CROMATÓGRAFO A GÁS THERMO SCIENTIFIC	43
FIGURA 13 - VISCOSÍMETRO	45
FIGURA 14 - APARELHO DE MEDIÇÃO DO PONTO DE ENTUPIMENTO DE FILTRO A FRIO.....	46
FIGURA 15 - RANCIMAT	47
FIGURA 16 - ÍNDICE DE ACIDEZ DO ÓLEO DE LODO (mg de KOH/g)	51
FIGURA 17 - TEOR DE ÁGUA DO ÓLEO DE LODO (% m/m).....	52
FIGURA 18 - ÍNDICE DE PERÓXIDO DO ÓLEO DE LODO (meq/g)	53
FIGURA 19 - DENSIDADE DO ÓLEO DE LODO (g/mL)	53
FIGURA 20 - ÍNDICE DE SAPONIFICAÇÃO DO ÓLEO DE LODO (mg de KOH/g de óleo).....	54
FIGURA 21 - BIODIESEL OBTIDO DE CADA BLENA DE ÓLEO DE SOJA E ÓLEO DE LODO (% DE ÓLEO DE LODO)	58
FIGURA 22 - CONVERSÃO EM ÉSTERES METÁLICOS DE ÁCIDOS GRAXOS....	59
FIGURA 23 - ESTABILIDADE OXIDATIVA DO BIODIESEL (h)	60

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - ESTIMATIVA DE PRODUÇÃO DE RESÍDUOS NO TRATAMENTO DE EFLUENTES AVÍCOLA	20
TABELA 2 – ESTUDOS COM DIFERENTES PARÂMETROS E SUAS RESPECTIVAS CONVERSÕES EM ÉSTERES.	28
TABELA 3 - PROPORÇÃO DAS BLENDS	40
TABELA 4 - VARIAÇÃO DO TEMPO DE REAÇÃO PARA A TRANSESTERIFICAÇÃO VIA CATÁLISE BÁSICA	47
TABELA 5 - VARIAÇÃO DA TEMPERATURA DE REAÇÃO PARA A TRANSESTERIFICAÇÃO VIA CATÁLISE BÁSICA	48
TABELA 6 - DADOS DA COLETA DO ÓLEO DE LODO	50
TABELA 7 - CARACTERIZAÇÃO DAS BLENDS DE ÓLEO DE LODO E ÓLEO DE SOJA	55
TABELA 8 - ESTABILIDADE OXIDATIVA DAS BLENDS	57
TABELA 9 - PONTO DE ENTUPIMENTO DE FILTRO A FRIO DO BIODIESEL	60
TABELA 10 – PONTO DE ENTUPIMENTO DE FILTRO A FRIO POR REGIÃO DO BRASIL	61
TABELA 11 - VISCOSIDADE CINEMÁTICA A 40 °C DO BIODIESEL	61
TABELA 12 - CONVERSÃO EM ÉSTERES METÁLICOS COM VARIAÇÃO DO TEMPO DE REAÇÃO	62
TABELA 13 - CONVERSÃO EM ÉSTERES METÁLICOS COM VARIAÇÃO DA TEMPERATURA DA REAÇÃO	63

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
2.1 EFLUENTES GERADOS EM FRIGORÍFICO DE AVES	16
2.2 COMBUSTÍVEIS E BIOCOMBUSTÍVEIS.....	20
2.3 BIODIESEL	21
2.4 MATÉRIAS PRIMAS	23
2.5 ROTAS DE PRODUÇÃO	25
2.6 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICAS E PARÂMETROS DE QUALIDADE	29
3 OBJETIVOS	32
3.1 OBJETIVO GERAL	32
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	32
4 MATERIAL E MÉTODOS	33
4.1 COLETA DE AMOSTRAS.....	33
4.2 PRÉ TRATAMENTO DO ÓLEO DE LODO.....	34
4.3 PARÂMETROS DE QUALIDADE	35
4.3.1 Índice de Peróxido	35
4.3.2 Teor de Água	36
4.3.3 Índice de Saponificação	37
4.3.4 Índice de Acidez.....	38
4.3.5 Densidade	38
4.4 PREPARO DAS BLENDS.....	39
4.5 TRANSESTERIFICAÇÃO	41
4.6 CARACTERIZAÇÃO DOS ÉSTERES METÁLICOS DE ÁCIDOS GRAXOS....	42
4.7 VISCOSIDADE CINEMÁTICA A 40 °C	44
4.8 PONTO DE ENTUPIAMENTO DO FILTRO A FRIO (PEFF).....	45
4.9 ESTABILIDADE OXIDATIVA A 110°C (RANCIMAT)	46
4.10 OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES REACIONAIS.....	47
5.1 CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO DE LODO.....	49
5.2 CARACTERIZAÇÃO DAS BLENDS	55

5.3 REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS ÉSTERES.....	57
5.4 OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES REACIONAIS.....	62
6 CONCLUSÕES.....	64
7 REFERENCIAS.....	65

1 INTRODUÇÃO

O Brasil ocupa hoje uma posição de destaque na produção mundial de carne de frango, segundo a Associação Brasileira de Proteína Animal. Em 2015 o país atingiu uma marca histórica de 13,14 milhões de toneladas, garantindo ao Brasil a terceira posição entre os maiores produtores mundiais de carne de frango ficando atrás apenas dos Estados Unidos e da China. E, desde 2004 a posição de maior exportador mundial de carne de frango tendo terminado o ano de 2015 com a marca de 4,3 milhões de toneladas exportadas para mais de 150 países (UBABEF, 2015).

Por outro lado, à cadeia produtiva da carne de frango gera grandes quantidades de efluente líquido, necessitando de tratamento adequado para redução dos impactos ambientais. O cenário avícola tem por característica um elevado consumo de água no processo de industrialização, onde segundo a Portaria nº 210 de 10 de novembro de 1998, estipula-se um consumo médio de 30 litros de água por ave abatida.

Toda a água utilizada no processo de abate e industrialização das aves se transforma em efluentes com alta carga de poluentes. Entre os principais poluentes encontrados nos efluentes estão: sangue, gordura, penas, fezes, vísceras e material proteico (OLIVO, 2006).

Grande parte dos materiais presentes em um efluente não são passíveis de serem removidos pela simples separação física. Os processos físico-químicos aplicados com o objetivo de clarificar efluentes são baseados na desestabilização dos colóides por coagulação/floculação, e separação das fases por sedimentação ou flotação (GHANDI, 2005).

O processo de extração dos sólidos por meio da flotação do efluente bruto gera um material denominado lodo, que em alguns abatedouros sofrem tratamento térmico para separação em três correntes: lodo com baixa umidade, óleo de lodo (óleo ácido) e clarificado.

Uma alternativa sustentável de destinar corretamente os subprodutos gerados a partir do processamento térmico e centrífugo do lodo é a reciclagem.

Existe o interesse na obtenção de matérias primas graxas a partir de rejeitos como óleo de fritura usado, gorduras animais e até mesmo esgoto urbano e águas servidas, com objetivo de reduzir o custo de produção do biodiesel (MACEDO;

NOGUEIRA, 2004). O aproveitamento do óleo de lodo gerado no tratamento de efluentes é uma alternativa de agregação de valor ao subproduto, e conseqüentemente uma matéria prima de baixo custo para produção de biodiesel.

Esse trabalho teve como principal proposta a formação de blendas com uma matéria prima de caráter ácido e residual juntamente com o óleo de soja, para produção de ésteres metílicos pelo processo de transesterificação, visando obter um biocombustível de uma matéria prima residual, sem a necessidade de neutralização na etapa inicial do processo, que conseqüentemente reduz o custo de produção no processamento.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 EFLUENTES GERADOS EM FRIGORÍFICO DE AVES

De acordo com a Portaria nº 210 de 10 de novembro de 1998, "o consumo médio de água em matadouros avícolas poderá ser calculado tomando-se por base o volume de 30 (trinta) litros por ave abatida, incluindo-se aí o consumo de todas as seções do matadouro. Permitir-se-á volume médio de consumo inferior, desde que preservados os requisitos tecnológicos e higiênico-sanitários previstos na presente Norma, mediante aprovação prévia do Departamento de Inspeção de Produtos de Origem Animal (DIPOA)" (BRASIL, 1998).

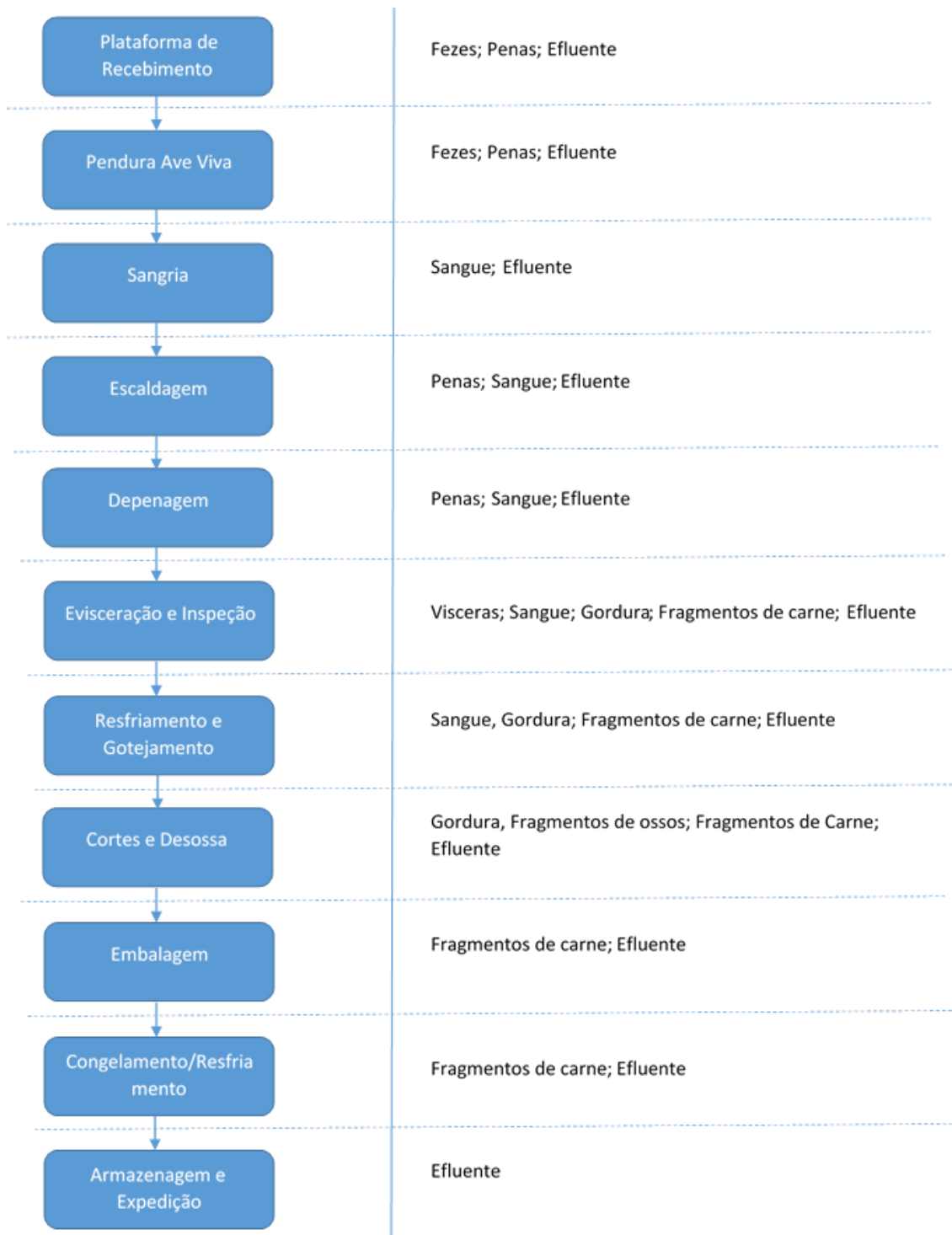
Segundo Pacheco (2006), de toda a água consumida em abatedouros, cerca de 80 a 95% é descarregada como efluente líquido. No Brasil, considerando apenas os frigoríficos de aves, estima-se uma produção acima de 166 milhões de m³/ano, tendo como base as estimativas do Departamento de Agricultura dos Estados Unidos (USDA) de 5.823.180.000 aves abatidas para 2016, ou seja, 3,8% a mais que no ano de 2015 (USDA, 2015).

Esses efluentes são caracterizados principalmente por uma carga orgânica elevada, devido a presença de sangue, gordura, fezes, conteúdo estomacal, variação de pH, devido ao uso de produtos químicos para limpeza e grandes variações de temperatura devido ao uso de água quente para limpeza de pisos e máquinas e água gelada para resfriamento das carcaças.

Durante o processo de abate e industrialização das aves existem quatro etapas do processo que geram os principais resíduos da produção: a sangria, depenagem, evisceração, resfriamento e cortes (HUBNER, 2001; citado por SCHOENHALS, 2006).

Olivo (2006), afirma que os resíduos impróprios para consumo humano, gerados no processo de abate de frango, são de responsabilidade do abatedouro. Tais resíduos necessitam ser devidamente processados, evitando sua eliminação no meio ambiente, como forma de garantir a segurança ambiental e a saúde da população. Na FIGURA 1, visualiza-se as principais etapas do abate e processamento de frango e os principais resíduos gerados em cada fase de industrialização.

FIGURA 1 - PRINCIPAIS RESÍDUOS GERADOS NO PROCESSO DE ABATE DE AVES.



FONTE: Adaptado de Takeda (2010) e Pinto et. al (2015).

Devido ao alto consumo de água no segmento de abate de aves e consequentemente uma alta quantidade de efluentes gerados com elevada carga orgânica, tem-se uma grande preocupação nos impactos que isso pode causar ao meio ambiente (FERROLI et al., 1998). Dessa maneira as questões ambientais

estão cada vez mais presentes nesse segmento para evitar impactos e prejuízos que possa também comprometer o âmbito produtivo avícola (PALHARES, 2005).

Para as indústrias de abate de frangos, os parâmetros mais importantes são a carga orgânica demanda bioquímica de oxigênio (DBO), pH, temperatura, materiais sedimentáveis, óleos e graxas (apresentado na legislação como óleos minerais), nitrogênio total e fósforo total. Dentre estes, os que necessitam maior aprimoramento e complexidade para serem atingidos são a DBO, nitrogênio e fósforo, devido à alta carga proteica e lipídica do efluente (SCHATZMANN, 2009).

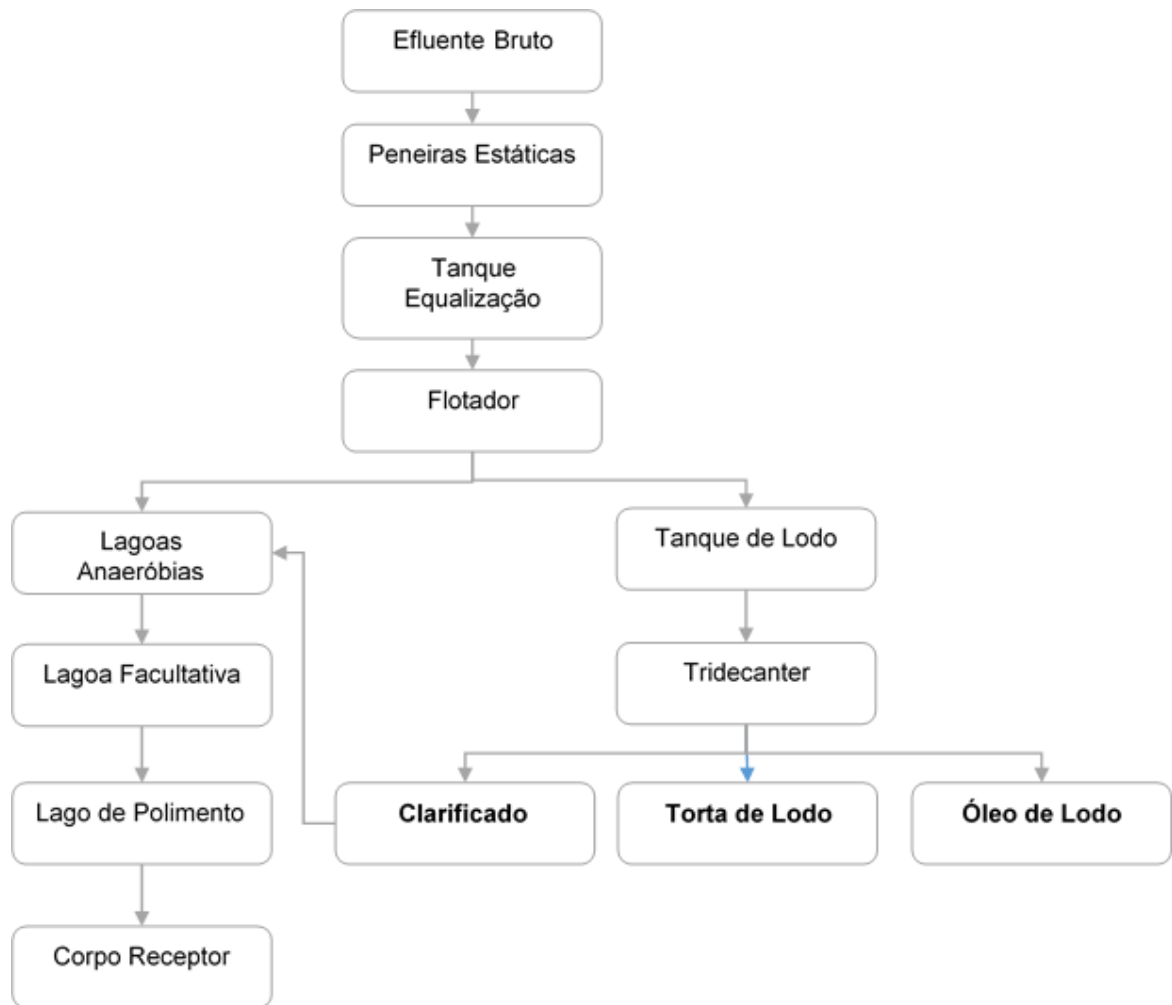
O sangue é o principal contribuinte para o aumento da carga orgânica do efluente, tendo uma demanda química de oxigênio (DQO) de aproximadamente 375.000 mg/L, sendo também um grande contribuinte para o aumento da concentração de nitrogênio, pois de 15% a 20% do sangue acaba sendo perdido como efluente (CHILE, 1998).

Segundo Pinto et al., (2015) o tratamento físico-químico do efluente bruto consiste em sedimentação ou flotação para remoção de sólidos onde é feito por sedimentadores ou flotadores ou mesmo pela associação de coagulação e floculação química feita através da clarificação físico-química para a remoção de matéria orgânica coloidal ou óleos e gorduras emulsionadas. De acordo com Sena (2005), ao final desse tratamento físico-químico obtém-se cerca de 2% de gordura líquida, 20% de lodo sendo basicamente constituído de fração gordurosa remanescente, umidade e resíduo sólido orgânico e 78% de efluente líquido o qual segue para tratamento biológico.

Para o aproveitamento desse lodo é feito tratamento térmico para posterior centrifugação, onde se extrai a água, gordura remanescente (óleo) e composto orgânico, denominado de flotado industrial, o qual contém aproximadamente 35% de matéria seca (JÚNIOR e MENDES, 2006).

Sena (2005) cita que na aplicação de tratamentos físico-químicos em efluentes, sabe-se que uma grande quantidade de lodo é gerada, em função da grande quantidade de matéria orgânica e de sólidos suspensos que são removidos e por compostos formados pelo uso de coagulante, sendo esse o responsável pela agregação de praticamente todos os sólidos do lodo.

FIGURA 2 - TRATAMENTO DE EFLUENTES



FONTE: Adaptado de Unfried e Yoshi (2012).

Uma alternativa no processo de tratamento do lodo flotado é a centrifugação dos sólidos flotados, eliminando o excesso de água e concentrando os nutrientes gerando dessa forma três materiais como mostrado na FIGURA 2: torta de lodo, óleo do lodo e efluente clarificado. O efluente clarificado retorna para etapa de homogeneização devendo recircular todo o processo. A TABELA 1 demonstra a estimativa de produção de resíduos no tratamento de efluentes avícola.

TABELA 1- ESTIMATIVA DE PRODUÇÃO DE RESÍDUOS NO TRATAMENTO DE EFLUENTES AVÍCOLA

Resíduos de Efluente	Aves Abatidas ¹	Massa Processada ¹	Consumo ²	Água consumida	Estimativa de Produção ³
	Cabeças	Kg	l/ave	m ³	t
Flotado Industrial (Lodo)					35.000.000
Torta de Lodo	5.823.180.000	13.507.494.000	30	174.695.400	1.171.000
Óleo do Flotado					58.300
Total			30	174.695.400	36.229.300

¹ Dados extraídos e adaptados do relatório da USDA, 2015, referente as estimativas de volumes para 2016; ² Orientação do Departamento de Inspeção de Produtos de Origem Animal (DIPOA); ³ Cálculo com base na estimativa de produção citado por Bellaver (2007).

O óleo de lodo apresenta baixo ou nenhum valor comercial e, portanto, não agrega valor à cadeia avícola. Segundo Santos Filho et al., (2010), existe um grande potencial para uso desta gordura na fabricação de biodiesel.

2.2 COMBUSTÍVEIS E BIOCOMBUSTÍVEIS

As fontes de energia têm papel importante na história do desenvolvimento das civilizações. A necessidade energética é primordial para a produção de alimentos, bens de consumo, serviços, produção, lazer, ou seja, ela é fundamental para o desenvolvimento econômico, social e cultural (SANTOS, 2008).

A maioria da energia consumida no mundo provém de combustíveis fósseis, como o petróleo, carvão e gás natural. Estes são oriundo de materiais orgânicos vegetal e animal que levaram milhões de anos para se formarem, sendo assim uma fonte não renovável, com previsão de esgotamento no futuro, tornando-se cada vez mais necessário a procura por fontes alternativas renováveis (FERRARI et al., 2005).

Além dos combustíveis fósseis serem provenientes de fontes não renováveis, são extremamente poluentes, fazendo com que a busca por alternativas de energias renováveis ganhe ainda mais força levando em consideração a grande preocupação com a preservação do meio ambiente. Então surge a busca por alternativas de fontes de energia renováveis e menos poluentes. Nesse segmento a agricultura teve papel importante, seja pelo cultivo de matérias primas, ou mesmo pelo aproveitamento de resíduos de natureza energética para o surgimento do biodiesel como alternativa para substituir o consumo do diesel (VIEIRA, 2007).

A busca por combustíveis originados de fontes renováveis e consequentemente a diminuição das emissões de dióxido de carbono (CO₂) tem sido uma discussão a nível internacional que impulsiona cada vez mais a ampliação da produção dos biocombustíveis (FREITAS; THOMÉ e BOUDEAUX-REGO, 2013). Os biocombustíveis em destaque são: o etanol que tem como matéria prima para sua produção a cana de açúcar e o biodiesel que é obtido pela transesterificação de óleos e gorduras. O biodiesel é muito bem visto por ter suas propriedades muito semelhantes ao diesel obtido de fontes fósseis, além de ser biodegradável, tendo sua origem de fontes renováveis, não tóxico e livre de enxofre e compostos aromáticos (ZAGO, 2010).

De acordo com a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) "O Brasil está onde o mundo quer chegar", com mais de 41% da energia utilizada é proveniente de fontes renováveis e também 13% dos combustíveis consumidos em transporte no Brasil, sendo que no mundo apenas 13,2% são de fontes renováveis. Como pioneiro no uso de biocombustíveis, o Brasil chegou a um nível desejado por muitos países que buscam a cada dia mais a utilização de fontes renováveis de energia em substituição ao petróleo, pois os biocombustíveis segundo Magalhães (2010), podem substituir parcial ou totalmente o gás natural e combustíveis fósseis em motores a combustão.

Desde 1º de novembro de 2014, o óleo diesel comercializado em todo o Brasil contém 7% de biodiesel. Esta regra foi estabelecida pelo Conselho Nacional de Política Energética (CNPE), que aumentou de 5% para 7% o percentual obrigatório de mistura e a partir de março de 2017 coloca em vigor o plano B8, ou seja, utilização de 8% de biodiesel no diesel. (ANP, 2015). A contínua elevação do percentual de adição de biodiesel ao diesel demonstra o sucesso do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel e da experiência acumulada pelo Brasil na produção e no uso em larga escala de biocombustíveis.

2.3 BIODIESEL

De acordo com a Lei Nº 11.097 de janeiro de 2005, o biodiesel é um biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão

interna com ignição por compressão ou, para geração de outro tipo de energia que possa substituir total ou parcialmente combustíveis de origem fóssil.

Segundo a resolução ANP nº 30 de 23/06/2016 que descreveu a definição contida na lei como o biodiesel sendo "combustível composto de alquil-ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa, produzidos a partir da transesterificação e/ou esterificação de materiais graxos, de origem vegetal ou animal".

Quimicamente o biodiesel é definido como éster monoalquílico de ácidos graxos derivados de lipídios de ocorrência natural e pode ser produzido, juntamente com a glicerina, através da reação de transesterificação podendo ser utilizado as rotas metílicas ou etílicas, na presença de um catalisador ácido ou básico (SCHUCHARDT et al., 2002).

Há muitas vantagens do biodiesel em relação ao diesel convencional de origem fóssil: ele é biodegradável, de fonte renovável, seguro e não tóxico, a quantidade de enxofre contida em sua composição é insignificante e aumenta a vida útil dos motores devido seu poder lubrificante.

O biodiesel pode substituir total ou parcial o diesel de petróleo, podendo ser utilizado em motores do ciclo diesel de caminhões, tratores, veículos utilitários, automóveis e também motores de máquinas que geram energia (MME, 2015). Ele possui um número elevado de cetano (acima de 60 comparado a 40 do diesel comum), ponto de fulgor elevado (acima de 130 °C) e na sua combustão emite 70% menos hidrocarbonetos, 80% a menos de dióxido de carbono e 50% menos de particulados (PARENTE, 2003).

De acordo com os estudos do National Biodiesel Board (associação que representa a indústria de biodiesel nos Estados Unidos) com a combustão do biodiesel, é lançado ao meio ambiente em média 48% menos monóxido de carbono; 47% menos material particulado (que penetra nos pulmões); 67% menos hidrocarbonetos (OLIVEIRA, 2014).

A viabilidade econômica é atualmente o maior desafio para a produção do biodiesel. Devido a seu alto custo de produção comparado ao diesel derivado do petróleo, sua viabilidade atualmente só é possível devido a isenção de impostos e subsídios do governo (DEMIRBAS e BALAT, 2008).

Atualmente, existem 53 plantas produtoras de biodiesel autorizadas pela ANP para operação no Brasil, correspondendo a uma capacidade total de 20,366 m³/dia (ANP, 2015) .

2.4 MATÉRIAS PRIMAS

De acordo com a ANP, o biodiesel pode ser produzido a partir de espécies vegetais, tais como soja, palma, girassol, babaçu, amendoim, mamona e também a partir de gorduras animais ou produtos residuais.

Em alguns países a dependência de uma ou duas culturas é maior, devido à disponibilidade do produto e sua produção em grande escala. A colza por exemplo, é o principal produto utilizado na Europa, já nos Estados Unidos é a soja (BIODIESELBR, 2016).

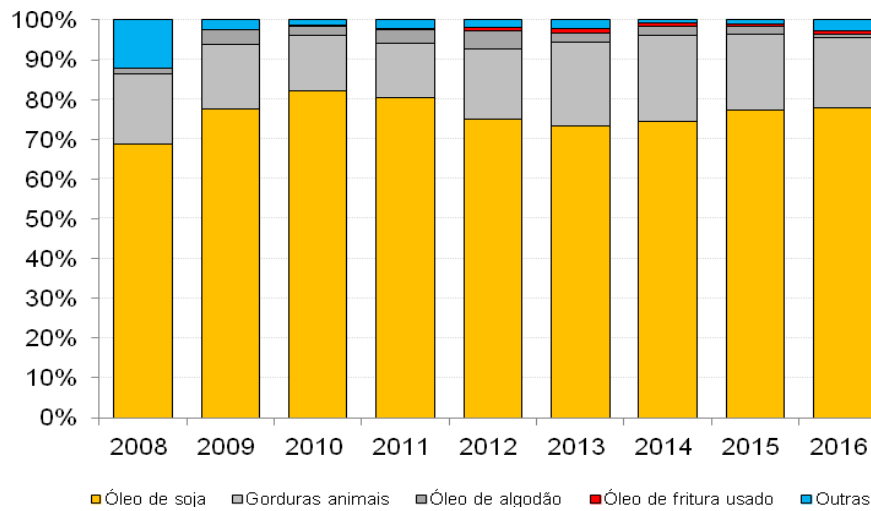
Entre as principais matérias primas utilizadas para produção do biodiesel no Brasil se destacam: o óleo de soja, gordura animal, óleo de algodão e outros materiais graxos (ANP, 2015). O biodiesel pode ser produzido a partir de sebo de bovino e óleo de fritura residual (MATTEI, 2009).

No Brasil, o óleo de soja é a principal matéria-prima para a produção de biodiesel e representa mais de 77% da demanda total de sua produção. O Brasil está entre os maiores produtores e consumidores de biodiesel do mundo, com uma produção anual, em 2015, de 3,94 bilhões de litros e uma capacidade instalada, no mesmo ano , de cerca 5,8 bilhões de litros (ANP, 2015).

A utilização de matérias primas procedentes de culturas alimentares para produção de biodiesel, requer terras férteis e de qualidade além de aumentar consideravelmente o custo de produção do mesmo. Em virtude disso, surge a busca por outros tipos de matérias primas de baixo valor agregado, sem concorrer com alimentos, como óleos residuais e gorduras animais (DERMIBAS, 2009).

Na FIGURA 3 tem se a produção de biodiesel por tipo de matéria prima, onde percebe-se uma evolução ao decorrer dos anos na utilização de gorduras de origem animal.

FIGURA 3 - PRODUÇÃO DE BIODIESEL POR MATÉRIA PRIMA



FONTE: ANP/ABIOVE – Coordenadoria de Economia e Estatística Nota: Dados disponíveis até maio de 2016.

Existe uma grande variedade de óleos e gorduras com grande potencial para serem utilizados como matéria prima para a produção de biodiesel, mas essa escolha é influenciada principalmente pela oferta dessa matéria prima, como por exemplo, nos Estados Unidos que utiliza a soja por ser a mais abundante no país. Por outro lado, os preços dos óleos vegetais comestíveis são maiores comparados ao diesel originado do petróleo, que acaba estimulando a busca por matérias primas de baixo valor agregado com potencial para a produção do biodiesel, como os óleos residuais de animais e crus, comestíveis ou não (LEBEDEVAS, 2006).

Tem-se vários estudos relacionados principalmente com resíduos de alto poder energético, como óleos residuais de animais e óleos comestíveis ou não comestíveis, que além de ser uma proposta de redução de custo para aquisição da matéria prima, torna-se uma fonte de agregação de valor e destinação sustentável dos resíduos em relação ao meio ambiente (LEBEDEVAS 2006).

As pesquisas estão cada vez mais buscando a oportunidade de aproveitar e viabilizar principalmente resíduos gerados pelas agroindústrias que tem um alto potencial como matéria prima para produção de biodiesel, além de serem consideradas de baixo valor agregado e de impactos ambientais significativos. Temos como exemplo a gordura animal, que tem sido pesquisada devido suas propriedades como fonte de energia renovável, além de garantir um destino ambientalmente correto (OLIVEIRA, 2014).

Os custos que envolvem a produção do biodiesel consistem em matéria-prima, catalisador, processamento do biodiesel, transporte e os impostos locais e nacionais (HAAS et al.,2006), destacando-se a matéria prima como uma variável crucial, afetando diretamente o preço do biodiesel em todo o mercado global. Com isso a escolha da matéria-prima se torna algo decisivo, já que o custo da mesma representa entre 60 a 80% do custo total de produção do biodiesel (TEIXEIRA e MORALES, 2006; ATABANI, 2012; GIRISH, 2013).

Encontra-se na literatura várias pesquisas relacionadas a obtenção do biodiesel a partir de diferentes matérias primas, tais como óleo de macaúba (SOUZA, 2014), semente de maracujá (TRAJANO et al., 2009; DOMINGUES et al., 2014), polpa de abacate (BUOSI, 2013), óleo de babaçu (FERREIRA,2014), como também de gorduras animais e óleos residuais (fritura de alimentos), como o sebo bovino (MORAES, 2008; MOURA,2009), gordura abdominal de frango (ZANETTI, 2012), óleo de fritura (CHRISTOFF, 2007), além de estudos para produção de biodiesel com misturas, como blendas sebo bovino, óleo de soja e óleo de frango (CUNHA,2008), blendas de óleo de Tungue e soja (FAGUNDES, 2011), blendas de óleo de fritura e sebo bovino (OLIVEIRA,2014), que em sua maioria necessita de algumas mudanças nas etapas da reação devido a presença de água e de ácidos graxos livres (KNOTHE et al., 2009).

2.5 ROTAS DE PRODUÇÃO

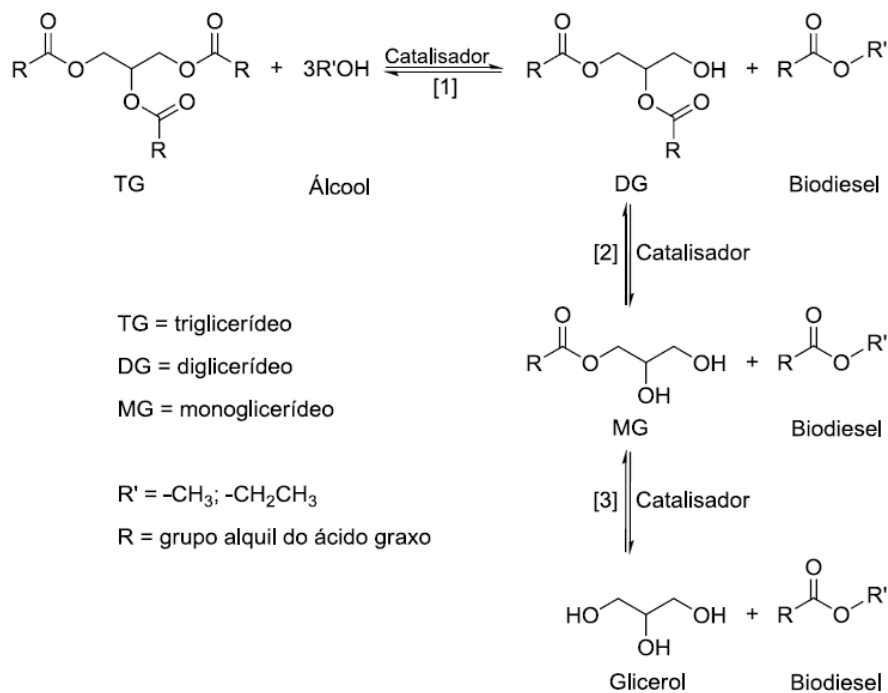
A rota para a produção do biodiesel mais utilizada é a transesterificação por catálise homogênea, onde na reação uma molécula de triacilglicerídeo reage com uma molécula de álcool que na presença de um catalisador ácido ou básico obtêm-se três moléculas de ésteres metílicos ou etílicos e uma molécula de glicerol (ALVES, 2012). A relação estequiométrica da reação requer 1 mol de triglicerídeo para 3 mols de álcool, mas utiliza-se um excesso de álcool para deslocar o equilíbrio químico e aumentar o rendimento da reação, com razão molar de 1:6 ou 1:12. (RAMOS et al., 2011). Tem-se também alguns outros fatores que são relevantes, e podem influenciar na reação: temperatura, pureza dos reagentes e grau de acidez das gorduras (MEHER, SAGAR e NAIK, 2006).

Nas reações de transesterificação normalmente é utilizado catalisador básico, como o hidróxido de sódio devido seu baixo custo, potássio e alcóxidos de metais alcalinos, também podem ser utilizados ácidos, como o ácido sulfúrico, fosfórico, clorídrico e organossulfônicos sendo o ácido sulfúrico o mais utilizado pelo seu baixo custo (SUAREZ et al., 2007).

Na transesterificação por catálise básica, tem-se uma velocidade de reação mais elevadas se comparado com outros catalisadores (STOJKOVIĆ et al., 2016). No entanto a catálise básica é altamente sensível à presença de ácidos graxos livres que reagem com o catalisador básico e saponificam, o que consome o catalisador, inibindo a separação das fases e conseqüentemente formando emulsão durante a etapa de lavagem do biodiesel (CARVALHO et al., 2003; CORDEIRO, et al., 2011, OZCELIK, 2016).

A transesterificação é composta de reações reversíveis, onde os triacilglicerídeos são convertidos em ésteres e glicerol. Observa-se que a molécula de triacilglicerídeo é convertida em etapas para diglicerídeo, monoglicerídeo e finalmente o glicerol, sendo que 1 mol de ésteres alquílicos é removido em cada etapa, conforme demonstrado na FIGURA 4, (DEMIRBAS, 2008).

FIGURA 4 - REPRESENTAÇÃO DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO



FONTE: DEMIRBAS (2008).

A glicerina, subproduto gerado é normalmente utilizada em indústrias químicas, farmacêuticas e de cosméticos, tendo-se também alguns estudos para utiliza-la como fonte de energia (ANDREU, 2010 e BAIRD, 2002).

A catálise ácida é mais empregada em matérias primas que apresentam alto teor de ácidos graxos livres, como por exemplo o óleo de fritura (CANAKCI, 2007), ocorre de forma mais lenta do que a catálise básica (ALVES, 2012). A reação nesse caso é denominada de esterificação e mesmo apresentando um alto rendimento, cerca de 99%, não é a mais empregada devido a necessidade de altas temperaturas e tempo de reação (DEMIRBAS, 2009). Outro fator que desfavorece a catálise ácida é a necessidade de utilizar grandes quantidades de álcool, para que se obtenha um rendimento satisfatório ao final da reação (GERPEN, 2005).

O tempo da reação deve ser cuidadosamente avaliado, pois como a transesterificação é um processo reversível, o equilíbrio reacional normalmente acontece em diferentes intervalos de tempos podendo interferir diretamente no resultado final. A quantidade de catalisador a ser utilizado na reação também é de extrema importância, sabendo-se que isso varia conforme o tipo de óleo utilizado e também seu estado de conservação (NADELETI, 2014).

Na reação, os alcoóis comumente utilizados são o etanol e metanol, podendo ser utilizados também o propanol, butanol ou outro álcool que possua cadeia curta em sua estrutura. O etanol apresenta menor toxicidade, sendo obtido a partir da biomassa, fonte de energia renovável. No entanto, por possuir um peso molecular maior que o metanol, há necessidade de uma adição de até 45% mais na reação se comparado ao metanol, além de ser menos reativo, necessitar de maior aquecimento e agitação para facilitar a transferência de massa e facilita a formação de sabões (DEMIRBAS, 2008). Sendo assim, o metanol é o mais utilizado em todo o mundo na reação para obtenção do biodiesel que se justifica pela sua alta reatividade, menor quantidade utilizada e menor tempo de reação, tendo um menor custo e maior facilidade na separação das fases entre o biodiesel e glicerol (KNOTHE et al., 2009; LÔBO, FERREIRA e CRUZ, 2009; BRANDÃO et al., 2010).

Para produção de biodiesel a partir de óleos e gorduras residuais a rota mais comumente utilizada é a transesterificação por catálise homogênea básica, como KOH, NaOH em metanol, formando ésteres e glicerol. Esse procedimento possibilita altos índices de conversão em ésteres que pode chegar a 99% (VICENTE et al.,

2004, GRANADOS et al., 2007, KOUZU e HIDAKA, 2008, KOUZU et al., 2012, YAAKOB et al., 2013).

Cunha 2008 propôs em seus estudos produzir biodiesel através de misturas binárias de sebo bovino, óleo de frango e óleo de soja pela reação de transesterificação com metanol e utilizando como catalisador o KOH. Os resultados obtidos na transesterificação metálica alcalina com razão molar de álcool:óleo 6:1, 60 °C, 30 min, 300 rpm tanto para as combinações com gorduras animal como também com óleos vegetais, tiveram rendimentos próximos a 100%. Os ésteres metílicos obtidos a partir das misturas binárias tiveram predominância as características da matéria prima que estava em maior proporção na mistura. As blendas de melhor resultado foram soja:sebo 80:20 e 60:40.

De acordo com Zanetti (2012), em seus estudos obteve ésteres etílicos com uma conversão de 98,2% tendo como matéria prima a gordura abdominal de frango utilizando como catalisador o NaOH a 1,75%, a uma temperatura de 50 °C e utilizando uma razão molar de 1:6 gordura:álcool.

A transesterificação ácida foi aplicada nos experimentos de Oliveira (2014), onde utilizando blendas de sebo bovino e óleo de fritura, obteve conversão superior a 96% com a proporção de 88% de óleo de fritura juntamente com 12% de sebo bovino nas condições de 1:36:0,46 blenda:etanol:H₂SO₄.

Na TABELA 2, estão apresentados trabalhos desenvolvidos com os parâmetros que foram utilizados em cada pesquisa e seus respectivos resultados obtidos em conversão de ésteres.

TABELA 2 – ESTUDOS COM DIFERENTES PARÂMETROS E SUAS RESPECTIVAS CONVERSÕES EM ÉSTERES.

Autor	Tipo de catálise (Transesterificação)	Matéria Prima	Razão Molar (óleo:álcool)	Catalisador	Tempo da Reação	Temperatura	Ésteres
Leung ad Guo (2006)	Via catálise Básica	Óleo residual de cozinha	1:7 metanol	1,1% NaOH	20 min	60 °C	88,8%
Demirbas (2009)	Via catálise Básica	Óleo residual de cozinha	1:9 metanol	6% KOH	120 min	87 °C	87,0%
Brito (2012)	Via catálise Básica	Óleo de soja	1:12 etanol	0,5% KOH	60 min	60 °C	95,6%
Freedman et al, (1984)	Via catálise Ácida	Óleo residual de cozinha	1:30 metanol	1% H ₂ SO ₄	4140 min	65 °C	99,0%
Zheng et al., (2006)	Via catálise Ácida	Óleo residual de cozinha	1:245 metanol	41,8% H ₂ SO ₄	240 min	70 °C	99,0%
Soriano (2009)	Via catálise Ácida	Óleo de canola	1:24 Metanol	5% ALCL ₃	1080 min	110 °C	98,0%

FONTE: A Autora (2016).

Muitos estudos sugerem aquecimento da mistura reacional até 65 °C durante a reação de transesterificação. Sendo que o aquecimento pode ser feito por vários métodos diferentes (banho de óleo e água, micro-ondas, radiação ultrassom) que exigem consumos energéticos diferentes e que afetam diretamente no custo final da produção do biodiesel (MOOTABADI et al., 2010, HSIAO et al., 2011, YAAKOB et al., 2013).

Para viabilidade técnica da reutilização de óleos residuais é necessário um processo de purificação que remova as impurezas do catalisador, usando como procedimento a lavagem com água, no entanto esse procedimento além de onerar o custo ainda demanda o posterior tratamento dos efluentes gerados (KOUZU e HIDAKA, 2012).

2.6 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICAS E PARÂMETROS DE QUALIDADE

O rendimento e o consumo de reagentes estão diretamente ligados a fatores que influenciam diretamente no processo de transesterificação. Por isso, a importância da determinação das variáveis que estão diretamente ligadas à qualidade e natureza do óleo a ser utilizado.

Pelo índice de peróxido tem-se o grau de oxidação do óleo, ou seja, o índice de peróxido indica até que ponto a oxidação progrediu, não sendo considerando um indicador importante para caracterizar sua conservação (MORETTO e FETT, 1998).

A umidade presente na matéria prima é outro fator de grande importância a ser determinada, devida sua facilidade em promover a reação de hidrólise, ocorrendo a formação de ácidos graxos livres e elevando assim a acidez (DOURADO, 2000). Segundo Sampaio (2003) o alto teor de água da matéria prima em reações de transesterificação utilizando-se catalisador alcalino, provoca um aumento do consumo do catalisador e aumenta a formação de sabões, que é indesejável.

Oliveira (2014) concluiu em sua pesquisa que a umidade relativa do ar estava diretamente proporcional ao aumento da acidez do sebo bovino, pois nos períodos chuvosos o índice de acidez do sebo bovino demonstrava resultados elevados.

De acordo com Bender (1999), para se ter uma eficiência de conversão satisfatória, a matéria prima para produção do biodiesel precisa ter um baixo teor de ácidos graxos livres e umidade. Isso se faz necessário para evitar a geração de sabões durante o processo, que conseqüentemente diminui o rendimento. Para evitar a reação de saponificação, tem-se uma preparação da matéria prima antes da reação caso necessário, onde é neutralizada fazendo-se a lavagem com hidróxido de sódio ou de potássio e em seguida a desumidificação (PARENTE, 2003).

Para que o biodiesel seja comercializado no Brasil, o mesmo deve atender a vários parâmetros estabelecidos no regulamento Técnico da ANP nº 45, de 25/08/2014, independente da procedência do óleo ou gordura. Esses parâmetros são utilizados com a finalidade de garantir a qualidade do biocombustível, podendo assim o mesmo ser utilizados nos motores sem modificações (ZUNIGA et al., 2011).

O excesso de água no biodiesel, por exemplo, pode causar corrosão e desgaste do motor, já o álcool acima do limite instituído diminui o ponto de fulgor prejudicando a estabilidade do biodiesel, o ponto de entupimento do filtro a frio se estiver acima dos parâmetros estabelecido, pode solidificar em regiões mais frias, impossibilitando assim seu uso. Com isso justificam-se os padrões estabelecidos nas resoluções emitidas pela ANP, pois se tem a garantia de um biodiesel que não cause prejuízos ao motor e nem prejudique seu desempenho (TEIXEIRA, 2011 e FREITAS, 2015).

Outro parâmetro que é avaliado no controle de qualidade do biodiesel e que também serve para caracterizar a matéria-prima para a produção do mesmo é a massa específica. Ela tem relação direta com a composição química e a dimensão das moléculas dos ésteres que fazem parte da composição do óleo ou do biodiesel.

O entupimento de filtro a frio é determinado como a menor temperatura em que 20 mL da amostra passa com segurança pelo filtro em um tempo de 60 segundos (KNOTHE, et al., 2009). Em lugares mais frios, esse parâmetro é de grande importância, pois temperaturas baixas provocam a formação de cristais no biodiesel (OLIVEIRA et al., 2012) e perdem também sua fluidez (LÔBO, et al., 2009). Com a formação de cristais e a perda de fluidez, o biodiesel prejudica o desempenho do motor, provocando entupimentos no sistema de filtração, interrompendo o fluxo do combustível o que conseqüentemente causa problemas na partida do motor (MATTOS, 2012).

A estabilidade oxidativa conhecida também como tempo de indução consiste na tolerância da amostra ao processo de oxidação. Ela é medida em horas, onde a medição se inicia no momento em que essa amostra é exposta a indução, até sua oxidação (TEIXEIRA, 2011).

O processo de oxidação está diretamente ligado a presença de ácidos graxos insaturados que favorecem o mesmo, pois os ácidos graxos saturados são mais estáveis. Com isso, a estabilidade oxidativa do biodiesel vai depender da matéria prima utilizada para sua obtenção (KNOTHE, 2009). Como o biodiesel pode ser originado de diferentes tipos de oleaginosas, gorduras animais e óleos e gorduras residuais, conhecer a estabilidade oxidativa é de grande importância para se tomar os devidos cuidados em seu transporte e armazenamento para garantir a vida útil do biocombustível (NADALETI, 2014).

A cromatografia gasosa é outra ferramenta utilizada no controle de qualidade do biodiesel (FARIA et al., 2010). Além de ser utilizada para medir a composição de ácidos graxos insaturados presentes na matéria prima, com a cromatografia gasosa tem-se o resultado da porcentagem de conversão em ésteres.

De acordo com Paulus e Champion (1972), a cromatografia gasosa já é utilizada a muitos anos para a determinação de ésteres obtidos pela transesterificação de óleos vegetais, onde o método utilizado era uma coluna empacotada com temperatura planejada e detecção de ionização por chama de hidrogênio.

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo deste trabalho foi avaliar a viabilidade técnica do uso de blendas, preparadas a partir da mistura de óleo de soja e óleo resultante do tratamento de efluentes de frigorífico de aves (óleo de lodo), para a produção de biodiesel.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Monitorar e realizar a caracterização físico-química do óleo extraído do lodo flotado;
- Obter blendas com óleo de soja e óleo de lodo em diferentes proporções;
- Caracterização físico-química das blendas obtidas;
- Produzir em laboratório ésteres metílicos a partir das blendas com óleo de soja e óleo de lodo;
- Avaliar padrões de qualidade do biodiesel obtido;
- Avaliar as condições reacionais para obter uma condição ótima de maior conversão em ésteres metílicos.

4 MATERIAL E MÉTODOS

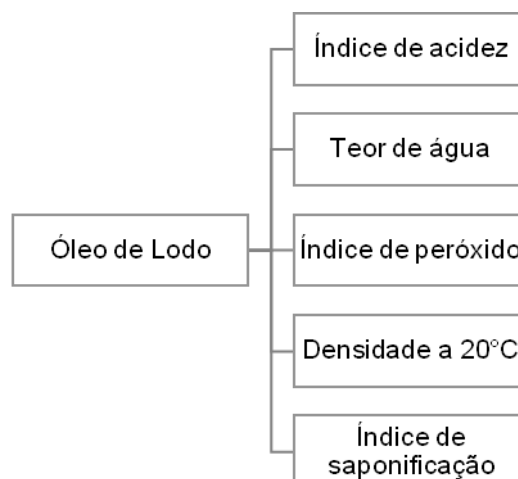
4.1 COLETA DE AMOSTRAS

As amostras do óleo de lodo foram coletadas mensalmente no período de um ano referente aos meses de setembro de 2015 a agosto de 2016 no frigorífico de aves na região oeste do Paraná. Foram coletados dados referentes à umidade relativa do ar, temperatura ambiente e temperatura do óleo nos dias de coleta. Dados da precipitação mensal dentro do período de coleta foram fornecidos pelo Simepar - PR dentro do período experimental.

As amostras foram coletadas aleatoriamente sempre ao final de cada mês e acondicionadas em vasilhames plásticos com capacidade de 5 L devidamente limpos e secos. Em seguida foram encaminhados ao laboratório de Controle de Qualidade em Biocombustíveis da UFPR – Setor Palotina e armazenados sob refrigeração para posterior pré-tratamento e caracterização do óleo.

Para a caracterização do óleo de lodo, foram realizadas análises em triplicatas e calculado o desvio padrão. Na FIGURA 5 estão relacionados os ensaios feitos nas amostras de óleo de lodo.

FIGURA 5 - CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO DE LODO

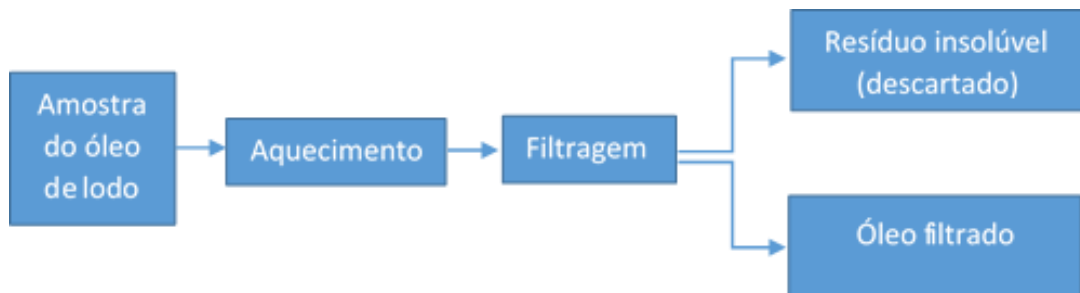


FONTE: A Autora (2016).

4.2 PRÉ TRATAMENTO DO ÓLEO DE LODO

As amostras do óleo de lodo foram aquecidas a aproximadamente 70 °C, em chapa de aquecimento e em seguida foram filtradas para retenção de micropartículas do processo industrial conforme mostrado na FIGURA 6.

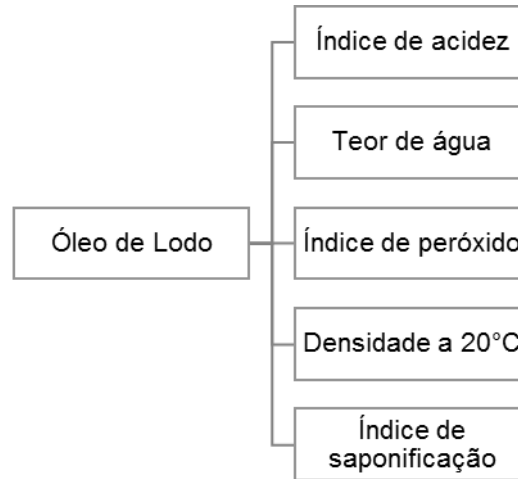
FIGURA 6 - PRÉ TRATAMENTO DO ÓLEO DE LODO



FONTE: A Autora (2016).

Após a filtragem, o óleo de lodo, foi submetido as análises físico-químicas para caracterização por: índice de peróxido, teor de água, índice de saponificação, índice de acidez e densidade a 20°C conforme FIGURA 7.

FIGURA 7 - CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO DE LODO



FONTE: A Autora (2016).

4.3 PARÂMETROS DE QUALIDADE

4.3.1 Índice de Peróxido

O índice de peróxido foi determinado de acordo com metodologia descrita pelo Instituto Adolfo Lutz (2008). Pesou-se $5,00 \pm 0,01$ g da amostra do óleo de lodo em um erlenmeyer e adicionou-se 30 mL da solução de ácido acético-clorofórmio (3:2 v/v). Em seguida, adicionou-se 0,5 mL de solução saturada de iodeto de potássio. Após repouso de 1 minuto, ao abrigo da luz, adicionou-se à mistura 30 mL de água destilada. Titulou-se com solução de tiosulfato de sódio 0,01 M sob constante agitação até o quase desaparecimento da coloração amarela. Adicionou-se na mistura 2,0 mL de solução de amido solúvel 1%. Continuou-se a titulação com solução de tiosulfato de sódio 0,01 M, até o desaparecimento da coloração azulada. Uma prova em branco foi realizada nas mesmas condições descritas, sem a presença da amostra de óleo de lodo. O índice de peróxido foi determinado através da Equação 1 sendo o resultado expresso em (meq/g):

$$\text{Índice de peróxido} = \frac{(S - B) * N * 1000}{PA} \quad \text{Equação 1}$$

Onde:

S = quantidade em mL da solução de tiosulfato de sódio 0,01 M gasto na titulação da amostra;

B = quantidade em mL da solução de tiosulfato de sódio 0,01 M gasto na titulação da prova do branco;

N = Normalidade da solução tiosulfato de sódio;

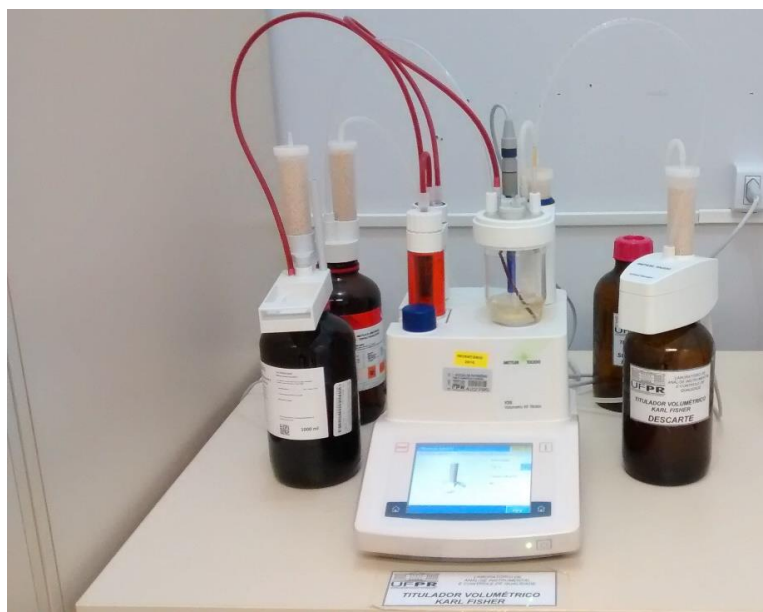
PA = Peso da amostra.

4.3.2 Teor de Água

Determinou-se o teor de água pelo método Karl Fischer, utilizando um titulador V20 Volumetric KF Titrator, marca da Mettler Toledo, (FIGURA 8). Transferiu-se cerca de 1,0 mL do óleo de lodo (peso determinado gravimetricamente) com auxílio de uma seringa (previamente pesada) ao titulador para determinação do teor de água através da reação com o reagente Karl Fischer.

A reação envolve a redução do iodo na presença de água e o volume consumido do reagente Karl Fischer na titulação foi utilizado para determinação de água presente, expresso em % m/m calculado e fornecido automaticamente pelo equipamento.

FIGURA 8 - TITULADOR V20 VOLUMETRIC KF TITRATOR



FONTE: A Autora (2016).

4.3.3 Índice de Saponificação

O índice de saponificação foi determinado de acordo com metodologia descrita pelo Instituto Adolfo Lutz (2008). Pesou-se cerca de 2g de óleo de lodo em um balão de fundo chato e adicionou-se 25 mL de solução alcoólica de hidróxido de potássio $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ com auxílio de uma proveta. O balão de fundo chato foi adaptado em condensador de refluxo e colocado em banho de água e aquecido até atingir fervura mantendo então durante 30 minutos sob agitação em pequenos intervalos de 5 minutos aproximadamente. Após o tempo determinado, adicionou-se 2 gotas do indicador fenolftaleína a amostra. Titulou-se a quente o excesso de potássio com ácido clorídrico $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ até o desaparecimento da coloração rosa. Titulou-se um branco nas mesmas condições, mas sem a presença do óleo. A diferença entre os volumes do titulante gastos nas duas titulações foi equivalente à quantidade de hidróxido de potássio gasto na saponificação. Realizou-se o cálculo do índice de saponificação do óleo conforme a Equação 2, expresso em mg de KOH/g de óleo.

$$IS = \frac{(V_s - v_s) * 28}{PS} \quad \text{Equação 2}$$

Onde:

V_s = volume de ácido clorídrico 0,5 mol.L⁻¹ gasto na titulação da prova em branco;

v_s = volume de ácido clorídrico 0,5 mol.L⁻¹ gasto na titulação da amostra;

P_s = peso da amostra em gramas;

28 = número de mg de KOH neutralizados por 1 mL de HCl 0,5 mol.L⁻¹.

4.3.4 Índice de Acidez

O índice de acidez foi determinado de acordo com metodologia descrita pelo Instituto Adolfo Lutz (2008). Pesou-se cerca de 2,0 g do óleo de lodo em um erlenmeyer e em seguida, adicionou-se 25 mL de solução de éter-álcool (2:1) neutra e duas gotas do indicador fenolftaleína. Titulou-se com uma solução de hidróxido de sódio 0,1 M até a mudança de coloração. O cálculo do índice de acidez em mg de KOH/g de óleo foi realizado conforme a Equação 3.

$$I.A. \text{ (mg KOH/g óleo)} = \frac{V_a * F * 5,61}{P_a} \quad \text{Equação 3}$$

Onde:

V_a = volume (mL) de solução de hidróxido de sódio 0,1 M mol.L⁻¹ gasto na titulação

F = fator de correção da solução de hidróxido de sódio

P_a = massa em g da amostra

4.3.5 Densidade

Pesou-se primeiramente o picnômetro vazio. Logo em seguida pesou-se o picnômetro com água destilada, obtendo assim a massa de água. Aferiu-se a temperatura da mesma para encontrar a densidade tabelada, para determinar o

volume do instrumento. Após esse procedimento pesou-se o picnômetro com o óleo de lodo, até completar todo o volume da tampa do capilar e cuidando para que não haja formação de bolhas de ar. Deste modo, pode-se determinar a densidade do óleo de lodo conforme Equação 4.

$$\text{Densidade do óleo de lodo} = \frac{m1}{v1} \quad \text{Equação 4}$$

Onde:

m1: é a massa do picnômetro cheio com o óleo de lodo, cuja a densidade se deseja determinar;

v2: é o volume de óleo de lodo quem contém o picnômetro.

4.4 PREPARO DAS BLENDA

As blendas foram feitas com a finalidade de evitar possíveis tratamentos químicos para minimizar a acidez do óleo de lodo, mantendo a rota de transesterificação comumente utilizada na obtenção de ésteres utilizando o óleo de soja, mas com um diferencial, tendo uma matéria prima de baixo valor agregado e com grande potencial para produção de biodiesel.

As blendas foram preparadas com o óleo de lodo coletado no mês de janeiro de 2016 (mês aleatório). Foram preparadas 11 blendas de aproximadamente 200 g cada, conforme TABELA 3, para posterior reação de transesterificação via catálise básica.

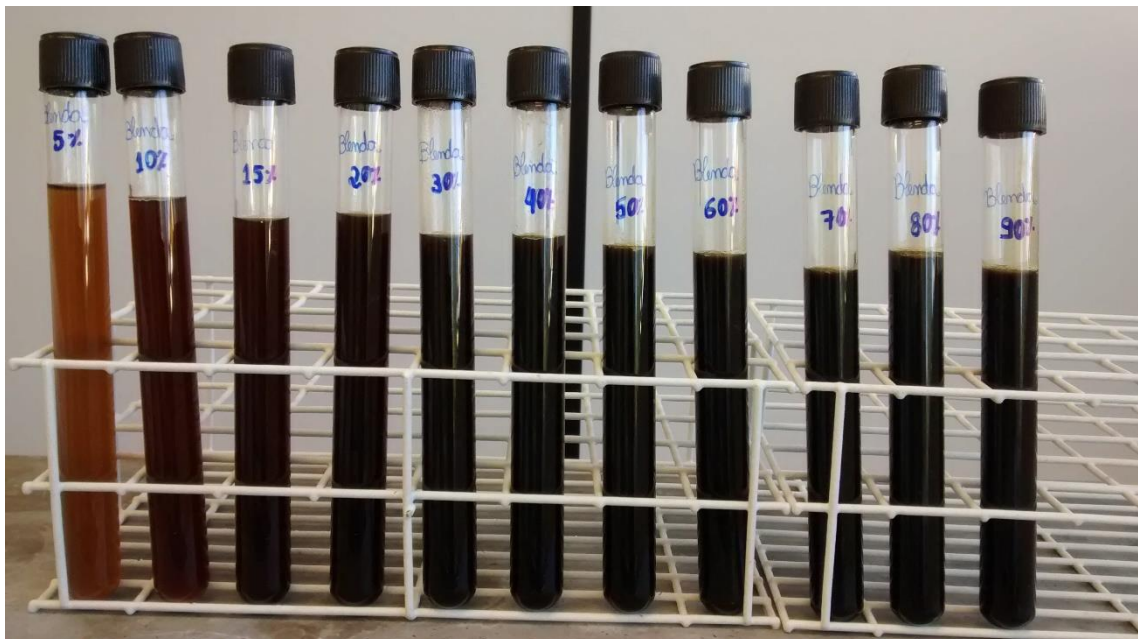
TABELA 3 - PROPORÇÃO DAS BLENIDAS

Blendas	Proporção		Porcentagem	
	Óleo de Soja (g)	Óleo de lodo (g)	Óleo de Soja (%)	Óleo de lodo (%)
B1	190	10	95	5
B2	180	20	90	10
B3	170	30	85	15
B4	160	40	80	20
B5	140	60	70	30
B6	120	80	60	40
B7	100	100	50	50
B8	80	120	40	60
B9	60	140	30	70
B10	40	160	20	80
B11	20	180	10	90

FONTE: A Autora (2016).

Na FIGURA 9 tem-se as blendas de óleo de soja com óleo de lodo variando de 5% a 90% de óleo de lodo.

FIGURA 9 - BLENIDAS DE ÓLEO DE SOJA COM ÓLEO DE LODO (% DE ÓLEO DE LODO)



FONTE: A Autora (2016).

Foram analisadas as características físico-químicas das blendas quanto ao índice de acidez, densidade a 20°C, índice de peróxido e teor de água de acordo com o método de Adolfo Lutz.

4.5 TRANSESTERIFICAÇÃO

A reação de transesterificação foi realizada em um balão de fundo chato de 500 mL sob agitação magnética constante acoplado a um condensador de refluxo e um termômetro para controle e monitoramento da temperatura. O balão foi imerso em água aquecida em chapa aquecedora para manter a temperatura constante de 65 °C conforme FIGURA 10.

FIGURA 10 - REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO



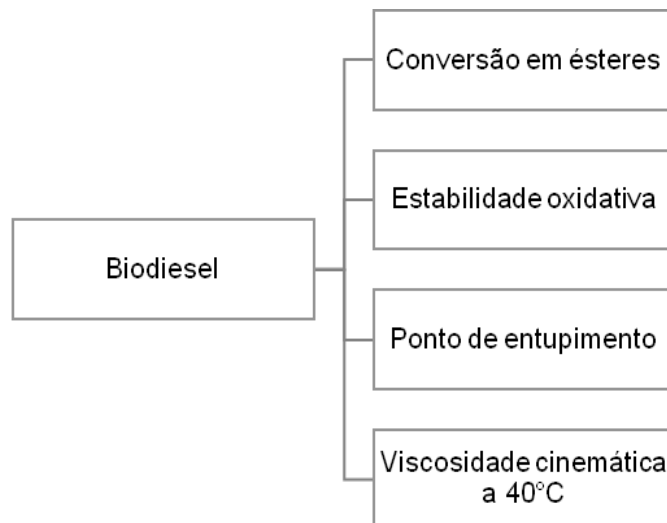
FONTE: A Autora (2016).

A razão molar utilizada na reação foi 1:6:0,5 (blenda:metanol:NaOH). Pesou-se 200 g da blenda no balão de fundo chato e adicionou-se o NaOH dissolvido no metanol aos poucos sob agitação constante. Acoplou-se o balão com a amostra da blenda, álcool e catalisador após a água ter atingido a temperatura de 65 °C. Iniciou-se a cronometragem após a temperatura da reação estabilizar. Após uma hora de reação nas condições descritas, transferiu-se para um funil de separação. A mistura reacional foi lavada três vezes com porções de 40 mL de água destilada a temperatura ambiente. Ao final de cada etapa de lavagem, a fase inferior foi coletada

e descartada. Após 24 horas a fase superior foi coletada em um balão de fundo redondo para rotaevaporar o resíduo de metanol.

As amostras dos ésteres metílicos de ácidos graxos (biodiesel) obtido ao final da reação foram armazenadas sob refrigeração para posterior análise cromatográfica, viscosidade cinemática a 40 °C, ponto de entupimento do filtro a frio e estabilidade oxidativa a 110 °C conforme FIGURA 11.

FIGURA11 - ANÁLISES DE QUALIDADE DO BIODIESEL



FONTE: A Autora (2016).

4.6 CARACTERIZAÇÃO DOS ÉSTERES METÍLICOS DE ÁCIDOS GRAXOS

A análise por cromatografia em fase gasosa foi realizada em um Cromatógrafo a gás Thermo Scientific demonstrado na FIGURA 12, modelo Trace 1310 equipado com detector por ionização em chama (FID), injetor PTV (modo Split) e coluna capilar Wax (30 m x 0,25 mm i.d. x 0,25 µm de fase estacionária).

FIGURA 12 - CROMATÓGRAFO A GÁS THERMO SCIENTIFIC



FONTE: A Autora (2016).

Os parâmetros de operação foram: temperatura inicial da coluna de 160 °C até 210 °C a 5 °C /min, manteve-se por 30 minutos e em seguida a 240 °C a 10 °C /min por 7 minutos. A temperatura do injetor e do detector foi mantida a 240°C e 290°C, respectivamente. A vazão dos gases foi de 1,0 mL/min para o gás de arraste (N₂) e para a chama foi de: 30 mL/min para o make-up (N₂), 35 mL/min para o hidrogênio e 350 mL/min para o ar sintético da chama. A razão de divisão de amostra foi de 60:1. As injeções foram realizadas em duplicata e o volume de injeção foi de 1 µL.

As áreas dos picos dos ésteres metílicos de ácidos graxos foram determinadas através do software Chromeleon 7.0. A quantificação dos ésteres metílicos nas amostras foi realizada em relação ao padrão interno, heptadecanoato de metila (17:0). A solução do padrão interno foi preparada na concentração de 10,128 mg/mL em heptano. A adição do padrão interno foi realizada em uma quantidade de aproximadamente 100 mg de amostra previamente pesada, num

volume de 2,0 mL. Após a adição da solução do padrão interno, a solução foi agitada e transferida para *vials* para posterior análise.

A concentração dos ésteres metílicos obtidos após a aplicação das condições estabelecidas foi calculada de acordo com a Equação 5. Os resultados foram expressos % m/m.

$$C = \frac{(\sum At - Ap)}{Ap} * \frac{(Cp * Vp)}{m} * 100 \quad \text{Equação 5}$$

Onde:

C = concentração de ésteres metílicos em (%m/m)

At = área total dos ésteres metílicos;

Ap = área do heptadecanoato de metila;

m = massa da amostra (g) ;

Cp = concentração do heptadecanoato de metila (g/mL);

Vp = volume do heptadecanoato de metila (mL).

4.7 VISCOSIDADE CINEMÁTICA A 40 °C

A viscosidade cinemática depende principalmente do grau de insaturações e do tamanho das cadeias graxas que compõe as amostras a serem analisadas. Essa análise foi realizada no Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais (CCDM) da Universidade Federal de São Carlos – SP.

Primeiramente fez-se uma verificação utilizando um padrão de viscosidade já conhecida para garantir que o equipamento esteja respondendo de forma adequada. Verificou-se também a Derminability (%) que também estava dentro dos padrões esperado.

Após verificação da eficiência do equipamento, seguiu-se o procedimento de acordo com a Norma ABNT NBR 10441. Após ligar o equipamento FIGURA 13, aguardou-se a temperatura do banho atingir 40 °C, em seguida a amostra foi aquecida a 40 °C e homogeneizada. Com a temperatura do banho em 40 °C, foram adicionados 10 mL de amostra com auxílio de uma pipeta graduada no canal do viscosímetro. Ao iniciar a análise, o equipamento inicia a contagem de 20 minutos

para ambientar-se com a amostra em 40 °C. Na sequência foi realizada a determinação da viscosidade com a impressão dos resultados.

FIGURA 13 - VISCOSIMETRO



FONTE: CCDM Universidade Federal de São Carlos – SP (2016).

4.8 PONTO DE ENTUPIMENTO DO FILTRO A FRIO (PEFF)

O ponto de entupimento a frio é a menor temperatura em graus célsius (°C) que a amostra deixa de passar através de um filtro padrão, em um período de tempo específico e sob condições específicas. Essa análise também foi realizado no CCDM da Universidade Federal de São Carlos – SP.

Foi seguido a metodologia de acordo com a norma ASTM D6371. Inicialmente, no equipamento (FIGURA 14) foi septada a temperatura da jaqueta (local onde fica a amostra) em -34 °C. As amostras foram aquecidas a 40 °C para homogeneização (o aquecimento da amostra foi necessário apenas para garantir a homogeneização, pois não é padrão para a análise fazer esse aquecimento). Em seguida foram transferidos 45 mL da amostra para o recipiente que fica dentro da jaqueta do equipamento. Deu-se o início na análise com a temperatura septada em

15°C diminuindo de grau em grau a cada ciclo até se determinar o PEFF. É importante lembrar que o equipamento registrará a primeira temperatura na qual a amostra deixar de atingir a marca de 20 mL em menos de 60 segundos, ou deixar de fluir novamente para o recipiente de ensaio quando o vácuo for interrompido, informando o PEFF.

FIGURA 14 - APARELHO DE MEDIÇÃO DO PONTO DE ENTUPIAMENTO DE FILTRO A FRIO



FONTE: CCDM Universidade Federal de São Carlos – SP (2016).

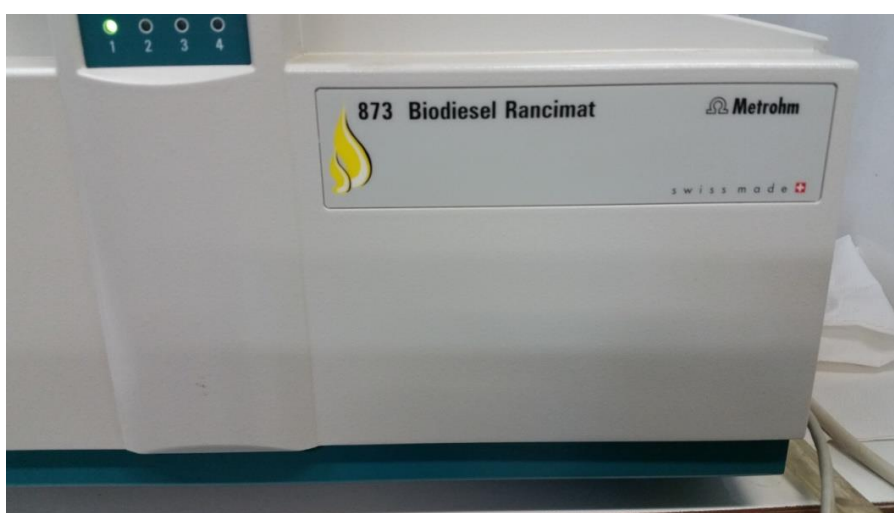
4.9 ESTABILIDADE OXIDATIVA A 110°C (RANCIMAT)

A estabilidade oxidativa determina a resistência da amostra a oxidação. Ela é medida em horas, ou seja, é o tempo necessário para que ocorra a brusca formação de produtos da oxidação. A análise foi realizado no CCDM da Universidade Federal de São Carlos – SP.

Determinou-se a estabilidade oxidativa das amostras conforme norma EM 14112. Primeiramente ligou-se o equipamento Rancimat (FIGURA 15) para aquecimento dos dois blocos até 110 °C. Em seguida as amostras foram aquecidas a 40 °C e homogeneizadas. Pesou-se aproximadamente 3,00 (+ ou - 0,01) gramas de cada amostra para cada tubo de ensaio. Com o padrão de condutividade

verificou-se a constante da célula em cada um dos sete canais de análise. A constante da célula deve estar entre 1,0 e 1,2 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Para todos os canais a constante esteve dentro deste intervalo. Na sequência, nos recipientes de ensaio (local da leitura da condutividade) foram adicionados aproximadamente 50 mL de água destilada com condutividade menor que 1 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Cada tudo de ensaio (7 tubos) foi acoplado no equipamento e a análise iniciada. A análise terminou ao se atingir o tempo de indução de cada amostra separadamente. A estabilidade oxidativa é expressa em h.

FIGURA 15 - RANCIMAT



FONTE: CCDM Universidade Federal de São Carlos – SP (2016).

4.10 OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES REACIONAIS

Para se obter a condição ótima com melhor conversão em ésteres metílicos, primeiramente fez-se uma otimização variando a tempo da reação conforme TABELA 4.

TABELA 4 - VARIAÇÃO DO TEMPO DE REAÇÃO PARA A TRANSESTERIFICAÇÃO VIA CATÁLISE BÁSICA

Experimento	Blenda	Tempo (min)	Temperatura (°C)	Catalisador (%)	Razão Molar (óleo:Metanol)
1	B2	30	65	0,5	1:6
2	B2	60	65	0,5	1:6
3	B2	90	65	0,5	1:6
4	B2	120	65	0,5	1:6

FONTE: A Autora (2016).

A blenda escolhida para o experimento foi a B2 que corresponde à adição de 10% de óleo de lodo juntamente com o óleo de soja. Essa blenda foi escolhida levando em consideração a conversão em ésteres metílicos superior a 91%.

Após análise por cromatografia gasosa da conversão dos ésteres metílicos obtidos em cada reação, foi decidido o tempo que obteve melhor conversão, então seguiu-se para a segunda etapa do experimento, onde a variável foi à temperatura

TABELA 5.

TABELA 5 - VARIAÇÃO DA TEMPERATURA DE REAÇÃO PARA A TRANSESTERIFICAÇÃO VIA CATÁLISE BÁSICA

Experimento 2	Blenda	Tempo (min)	Temperatura (°C)	Catalisador (%)	Razão Molar (óleo:Metanol)
5	B2	60	65	0,5	1:6
6	B2	60	70	0,5	1:6
7	B2	60	75	0,5	1:6
8	B2	60	80	0,5	1:6

FONTE: A Autora (2016).

5 RESULTADO E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO DE LODO

O processo de caracterização do óleo de lodo foi realizado com o intuito de descobrir as características da matéria-prima e os principais fatores climáticos e operacionais que pudessem interferir na produção do biodiesel via transesterificação. Para isso, esse processo foi realizado mensalmente durante doze meses, para permitir acompanhar possíveis alterações caso ocorressem. As determinações das propriedades físico-químicas foram de fundamental importância para diagnosticar a necessidade de utilização blends com óleo de soja e viabilizar a produção de biodiesel com o óleo de lodo.

Dados referentes às condições climáticas e a temperatura do óleo do lodo nos dias de coleta estão descritos na TABELA 6. A temperatura do óleo do lodo ao final da etapa de centrifugação do processo industrial manteve-se em torno de 96°C dentro do período avaliado. Esta temperatura pode ter contribuído para manter o óleo com um percentual mínimo de água presente, fator que tende a contribuir com a qualidade do óleo para produção de biodiesel.

Ao analisar os dados de umidade relativa do ar com a precipitação acumulada em cada mês dentro do período avaliado, observou-se que os mesmos apresentam correlação ao longo de cada mês.

TABELA 6 - DADOS DA COLETA DO ÓLEO DE LODO

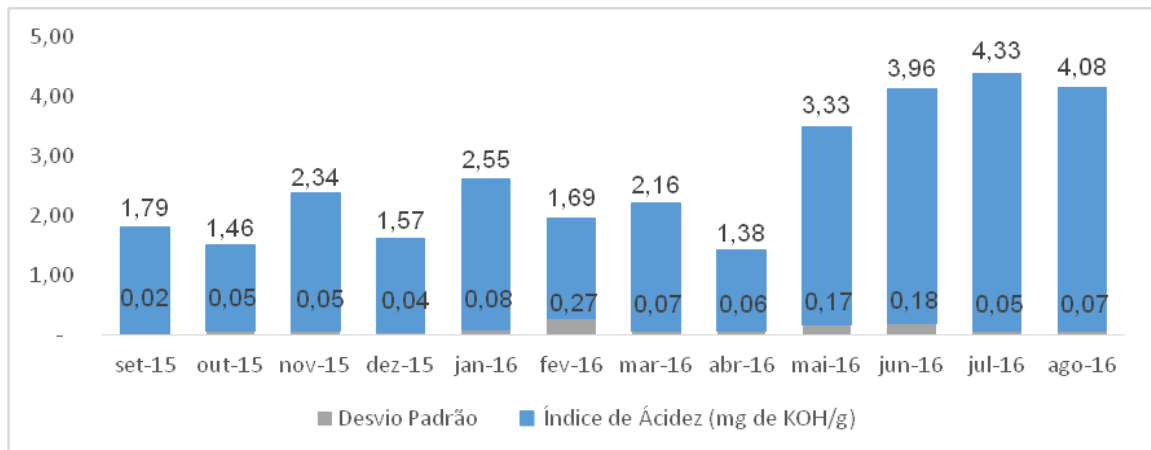
Mês	Temp. do óleo do lodo (°C)	Temp. ambiente (°C)	Umidade relativa do ar (%)	* Precipitação acumulada (mm)
set/15	94,6	26	35	159,4
out/15	94,5	30	22	86,6
nov/15	96,5	27	40	480,2
dez/15	94,6	29	38	566,2
jan/16	97,0	32	20	156,6
fev/16	96,8	25	56	171,4
mar/16	96,5	27	23	67,2
abr/16	96,2	17	22	25,2
mai/16	96,5	22	50	231,8
jun/16	96,3	26	40	77,2
jul/16	96,0	24	30	40,8
ago/16	96,7	16	87	248,0
Média:	96,0	25	39	192,5

* Dados fornecidos pela SIMEPAR.

Na FIGURA 16 é possível observar que o índice de acidez variou de 1,38 a 4,33 mg de KOH/g, sendo que em alguns meses esteve dentro do limite aceitável para a produção do biodiesel segundo Oliveira (2014) que é de no máximo 2 mg de KOH/g, o que não impossibilita a utilização do óleo de lodo que está acima do limite, pois será incorporado ao óleo de soja, cuja acidez média é de 0,06 mg de KOH/g para obtenção das blendas, sendo então considerado dado relevante o resultado da acidez das blendas em questão.

Segundo Canakci (2007) e Meher et al., (2006) o índice de acidez pode interferir diretamente no rendimento da reação quando utilizado a transesterificação por catálise básica, tendo uma menor taxa de conversão em ésteres devido o consumo do catalisador durante a reação para alcalinizar o meio reacional. Deste modo, a análise do índice de acidez torna-se indispensável para efetuar a reação via catálise básica. Para a produção de biodiesel, pode-se avaliar a produção de blendas com o óleo de lodo juntamente com uma matéria-prima de baixo índice de acidez, podendo manter a reação de transesterificação básica.

FIGURA 16 - ÍNDICE DE ACIDEZ DO ÓLEO DE LODO (mg de KOH/g)



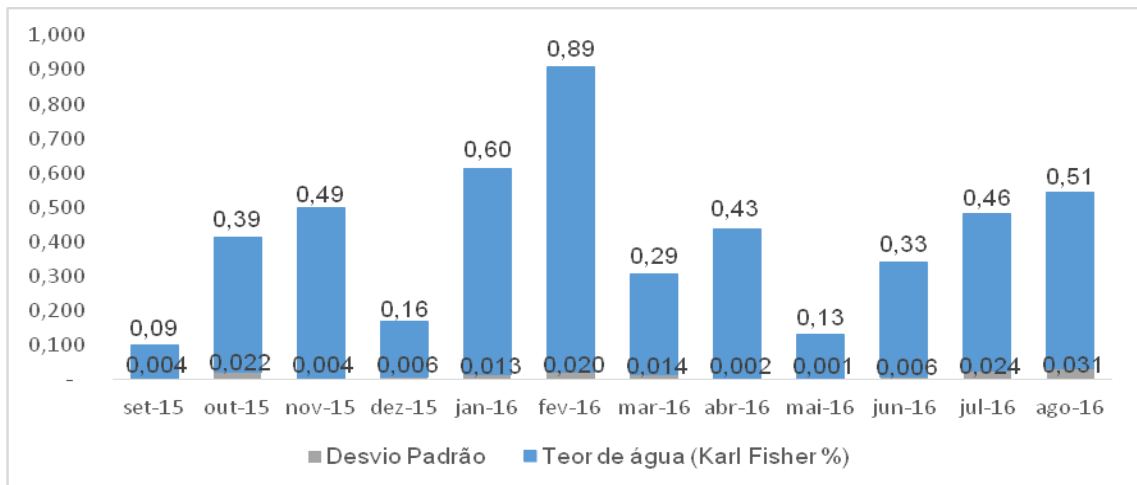
FONTE: A Autora (2016).

Na FIGURA 17, encontram-se os dados da análise do teor de água no óleo de lodo dentro do período experimental, que obteve o valor mínimo de 0,09 % e valor máximo de 0,89 %. O limite do teor de água segundo Oliveira (2014) é de 0,5%.

De acordo com Cavalcante et al., (2010) e Predojevic (2008), quando o teor de água presente na matéria-prima for elevado e a transesterificação realizada for via catálise básica, os triglicerídeos são hidrolisados e com a presença de água ocorre também a desativação do catalisador básico facilitando a formação de ácidos graxos livres que conseqüentemente diminui o rendimento da reação.

Estes dados variáveis podem estar relacionados com os dados de precipitação acumulado mensal, visto que os tanques de estocagem do lodo antes de passar pelo tridecanter centrífugo são abertos. Assim, para a produção de biodiesel, este dado se torna relevante, pois a presença de água pode levar a reação de hidrólise, prejudicando o rendimento e a estocagem final quando correlacionado com a rota reacional proposta neste estudo.

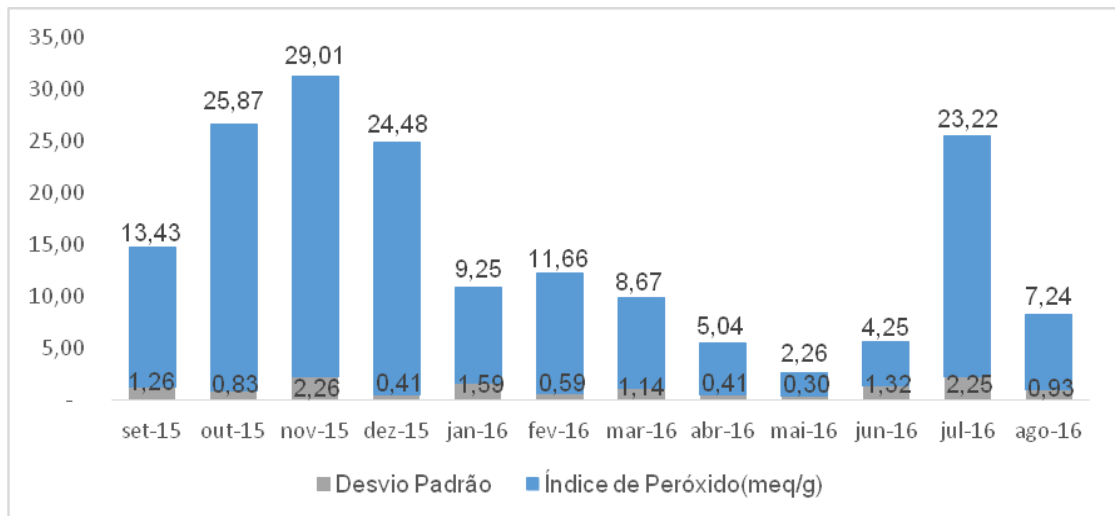
FIGURA 17 - TEOR DE ÁGUA DO ÓLEO DE LODO (% m/m)



FONTE: A Autora (2016).

O índice de peróxido determinado está mostrado na FIGURA 18, onde obteve-se resultados com o valor mínimo de 2,26 meq/g e valor máximo de 2,26 meq/g. Estes resultados estão relacionados com a degradação da matéria-prima. A redução ao longo dos meses pode ter ocorrido devido ao consumo de peróxido em reações subsequentes no processo de oxidação (CUESTA, 1991). De acordo com Cunha et al, 2015, na rancificação oxidativa, inicia-se pela presença do oxigênio do ar a autooxidação dos triacilglicerois com ácidos insaturados formando-se hidroperóxidos e peróxidos que conseqüentemente geram compostos voláteis, como por exemplo os aldeídos e cetonas. Para o óleo de lodo em questão, não se tem na bibliografia um limite estipulado.

FIGURA 18 - ÍNDICE DE PERÓXIDO DO ÓLEO DE LODO (meq/g)

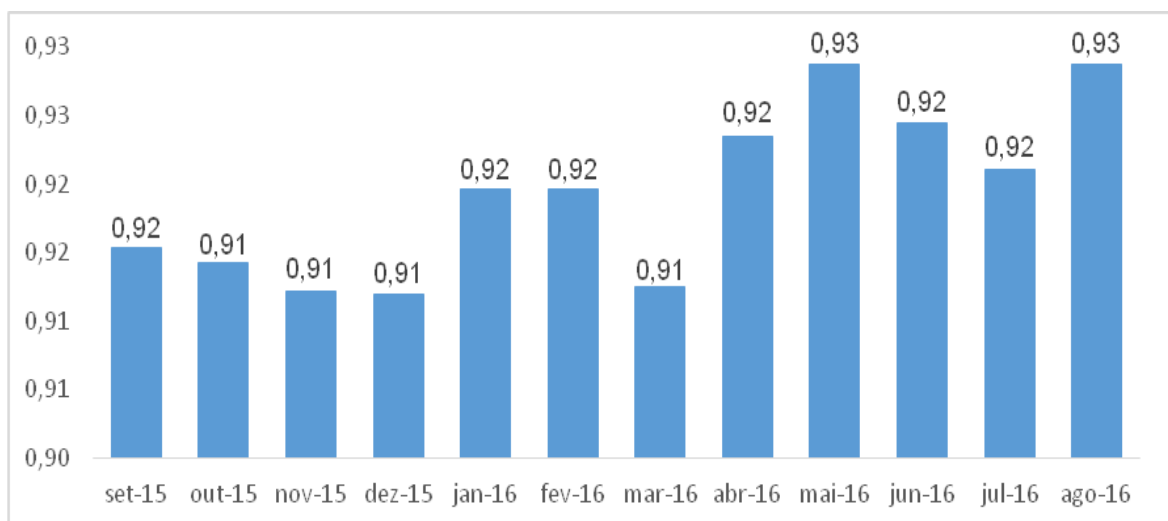


FONTE: A Autora (2016).

Segundo NAWAR (1996), as reações de oxidação podem ser aceleradas na presença de metal. No processo industrial de abate de aves, encontra-se a presença de ferro (usado como FeCl_3) utilizado como coagulante. Este fator pode contribuir para a degradação do óleo de lodo ao longo do tempo, assim uma alternativa poderia ser a utilização desta matéria-prima em processo industrial contínuo para a produção de biodiesel.

Os dados de densidade a 20 °C como mostrado na FIGURA 19 mantiveram-se constantes ao longo do período de coleta e análise, onde os valores ficaram entre 0,91 a 0,93 g/mL, o que mostra uma uniformidade no processo industrial referente a centrifugação.

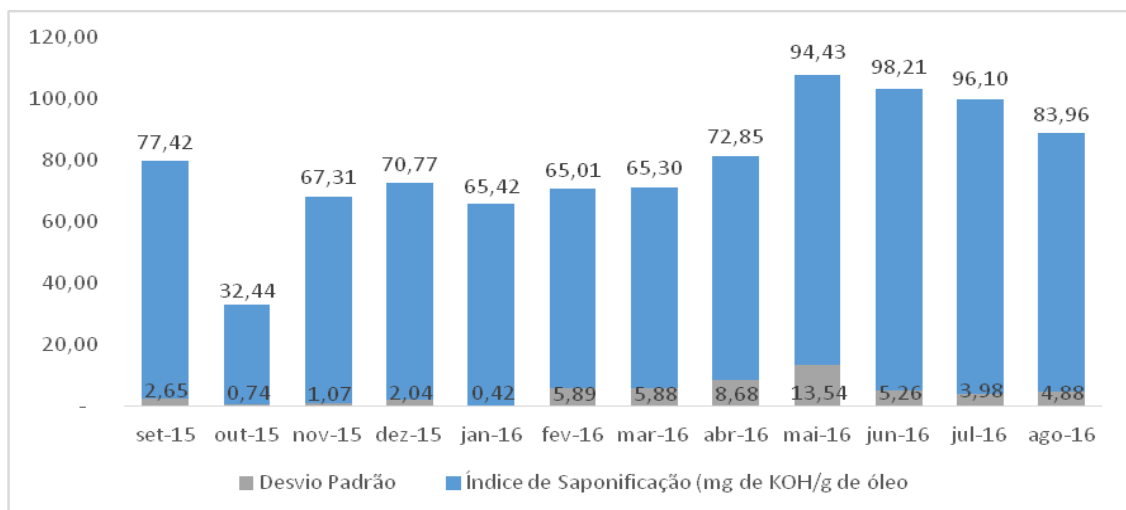
FIGURA 19 - DENSIDADE DO ÓLEO DE LODO (g/mL)



FONTE: A Autora (2016).

Na reação de transesterificação por catálise básica, quando se tem uma matéria-prima de alto índice de saponificação, tem-se uma maior probabilidade de o catalisador básico reagir com os ácidos graxos de baixo peso molecular para formar sabão, diminuindo assim o rendimento da reação (VICENTE et al, 2004). Na FIGURA 20 tem-se o resultado do índice de saponificação do óleo de lodo onde os valores variaram de 32,44 a 94,43 mg de KOH/g de óleo. O óleo de soja segundo a ANVISA (1999) tem o índice de saponificação variando entre 189 a 198 mg de KOH/g de óleo. Segundo Freire, 2001 o óleo para ser considerado de boa qualidade deve ter índice de saponificação entre 177 a 187 mg de KOH/g, mas esses valores são como base óleos refinados, o que não é o caso do óleo de lodo estudado.

FIGURA 20 - ÍNDICE DE SAPONIFICAÇÃO DO ÓLEO DE LODO (mg de KOH/g de óleo)



FONTE: A Autora (2016).

Os dados obtidos da caracterização do óleo de lodo mostram a necessidade de se avaliar a qualidade da matéria-prima ao optar por processo reacional via catálise básica, pois a presença de água e ácidos graxos livres pode interferir no rendimento reacional. A água presente na matéria-prima promove a reação de hidrólise, ocorrendo assim à formação de ácidos graxos livres, monoglicerídios, diglicerídios e glicerol, elevando a acidez (DOURADO, 2000).

Segundo Sampaio (2003) o alto teor de água na matéria-prima em reações de transesterificação utilizando-se catalisador alcalino, provoca um aumento do consumo do catalisador e aumenta a formação de sabão, fator indesejável. Com isso, de acordo com Bender (1999), para se obter uma eficiência de conversão em

ésteres satisfatória, a matéria-prima para produção do biodiesel precisa ter um baixo teor de ácidos graxos livres e umidade.

Uma alternativa usada para poder utilizar a transesterificação via catálise básica foi à utilização de blendas para incluir o óleo de lodo na matriz do biodiesel e manter um percentual de conversão em ésteres metílicos dentro do estabelecido segundo a ANP de no mínimo 96,5 %.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DAS BLENDA

Os resultados do teor de água e do índice de acidez para o óleo de soja usado no preparo das blendas foram de 0,06% e 0,07%, respectivamente.

Ao analisar os dados da caracterização do óleo de lodo, verificou-se que o índice de acidez e o teor de água podem afetar diretamente a conversão da reação. Assim, foi realizada a caracterização das blendas preparadas no experimento, como mostrado na TABELA 7.

TABELA 7 - CARACTERIZAÇÃO DAS BLENDA DE ÓLEO DE LODO E ÓLEO DE SOJA

BLENDA	Índice de Acidez (mg de KOH/g)	Densidade a 20 °C (g/mL)	Índice de Peróxido (meq/g)	Teor de água (%m/m)
B1	0,1	0,92	14,85	0,10
B2	0,2	0,92	22,62	0,11
B3	0,3	0,92	18,67	0,12
B4	0,4	0,92	10,89	0,14
B5	0,6	0,92	14,23	0,15
B6	0,8	0,92	18,03	0,18
B7	0,9	0,92	24,95	0,17
B8	1,0	0,92	41,05	0,23
B9	1,2	0,92	58,37	0,25
B10	1,3	0,92	68,90	0,26
B11	1,6	0,92	83,67	0,29

FONTE: A Autora (2016).

Esses resultados demonstram a redução do índice de acidez proporcional a maior quantidade de óleo de soja, onde o índice de acidez encontrado na blenda com menor quantidade de óleo de soja foi de 1,6 mg de KOH/g, chegando a 0,1 mg de KOH/g com a blenda B1 que contém a maior proporção de óleo de soja. O teor de água também diminui conforme o aumento da proporção de óleo de soja nas

blendas. A mistura com menor quantidade de óleo de soja (10%) teve como resultado 0,29%, diminuindo a 0,10% o teor de água com a blenda B1 que contém a maior quantidade de óleo de soja, 95%. Esses dados ficaram dentro dos parâmetros aceitáveis da matéria-prima para a produção de biodiesel, 2 mg de KOH/g de óleo e 0,5% de teor de água, podendo assim manter a reação de transesterificação básica (OLIVEIRA, 2014)

O índice de peróxido está das blendas aumentou proporcionalmente ao aumento da adição de óleo de lodo.

Os demais parâmetros analisados como a densidade e a saponificação estão relacionados com a composição química dos óleos em questão. E os resultados demonstram que a matéria-prima em questão tem viabilidade técnica para produção de biodiesel.

A estabilidade oxidativa determina a resistência da amostra a oxidação. Ela é medida em horas, ou seja, é o tempo necessário para que ocorra a brusca formação de produtos de oxidação. Na TABELA 8 demonstrou que conforme aumentou a concentração do óleo de lodo na mistura, aumentou também o grau de oxidação, ou seja, o tempo de resposta a oxidação do óleo foi mais rápida, o que é indesejável. A norma não exige um limite específico da estabilidade oxidativa para a matéria-prima a ser produzido o biodiesel, pois o mesmo pode ser feito de diferentes tipos de oleaginosas, gorduras animais e óleos e gorduras residuais, mas exige um limite mínimo da estabilidade oxidativa para o controle de qualidade do biodiesel, para se ter os devidos cuidados no transporte e armazenamento, garantindo assim a vida útil do mesmo.

TABELA 8 - ESTABILIDADE OXIDATIVA DAS BLENIDAS

BLENIDAS	ESTABILIDADE OXIDATIVA (NORMA EN14112)
	Resultado (h)
B1	0,13
B2	0,32
B3	0,30
B4	0,69
B5	0,05
B6	0,04
B7	0,04
B8	0,04
B9	0,04
B10	0,07
B11	0,05

FONTE: A Autora (2016).

A partir da caracterização das blendas, foi realizado a transesterificação via catálise básica e posteriormente avaliado a conversão em ésteres e estabilidade oxidativa.

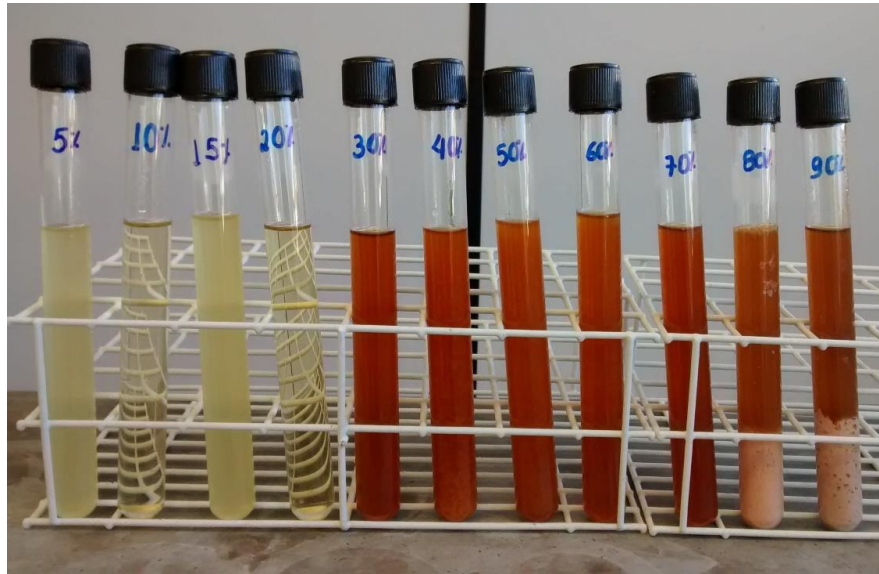
A produção das blendas foi realizada de maneira a minimizar a necessidade de tratamento químico para redução de acidez do óleo de lodo, que por sua vez tem características ácidas, permitindo então a utilização de uma matéria-prima de baixo custo e com grande potencial de produção de biodiesel.

Os estudos de blendas com óleo de soja tiveram por objetivo identificar o percentual ideal de adição do óleo de lodo sem a necessidade de alterar a principal rota utilização na produção de biodiesel, que é a transesterificação por catálise homogênea básica. Durante os ensaios para produção de biodiesel com 100% de óleo ácido pela rota de transesterificação por catálise homogênea básica a conversão em ésteres não foi satisfatória, fortalecendo a utilização das blendas com óleo de soja.

5.3 REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS ÉSTERES

Após a reação de transesterificação via catálise básica nas condições reacionais descritas anteriormente, obteve-se o biodiesel de cada blenda conforme FIGURA 21.

FIGURA 21 - BIODIESEL OBTIDO DE CADA BLENDA DE ÓLEO DE SOJA E ÓLEO DE LODO (% DE ÓLEO DE LODO)



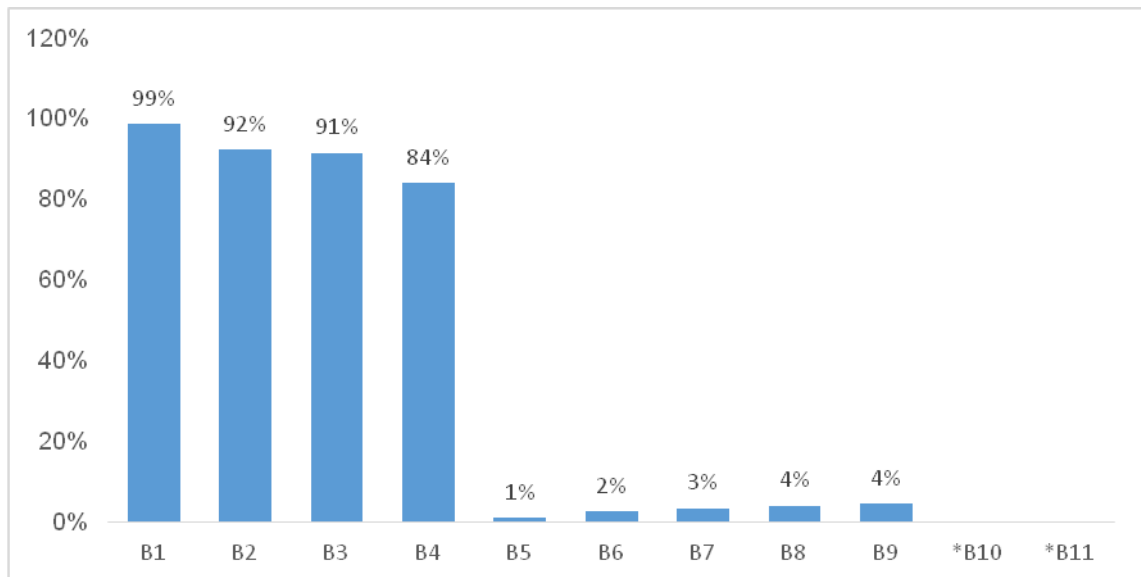
FONTE: A Autora (2016).

Através da cromatografia gasosa, pode-se analisar a conversão em ésteres durante a reação. Nesta etapa, observou-se que a conversão foi restrita até a adição de 15% de óleo de lodo para a rota de transesterificação básica, conforme demonstra a FIGURA 22.

Os resultados encontrados nas blendas B1, B2 e B3 conferiram ao experimento um ótimo potencial de conversão em ésteres, considerando que as conversões foram superiores a 90%, mesmo não havendo estudo exaustivo de otimização das condições reacionais.

Além do resultado satisfatório no quesito conversão, a matéria-prima em questão conta com vantagens operacionais que impactam diretamente no processo produtivo, conferindo a matéria-prima um diferencial competitivo, tendo em vista que o óleo de lodo pode ser inserido na produção de biodiesel juntamente com o óleo de soja nas concentrações estudadas sem a necessidade de pré tratamento.

FIGURA 22 - CONVERSÃO EM ÉSTERES METÍLICOS DE ÁCIDOS GRAXOS



* Não foi possível analisar pois não ocorreu a reação.

FONTE: A Autora (2016).

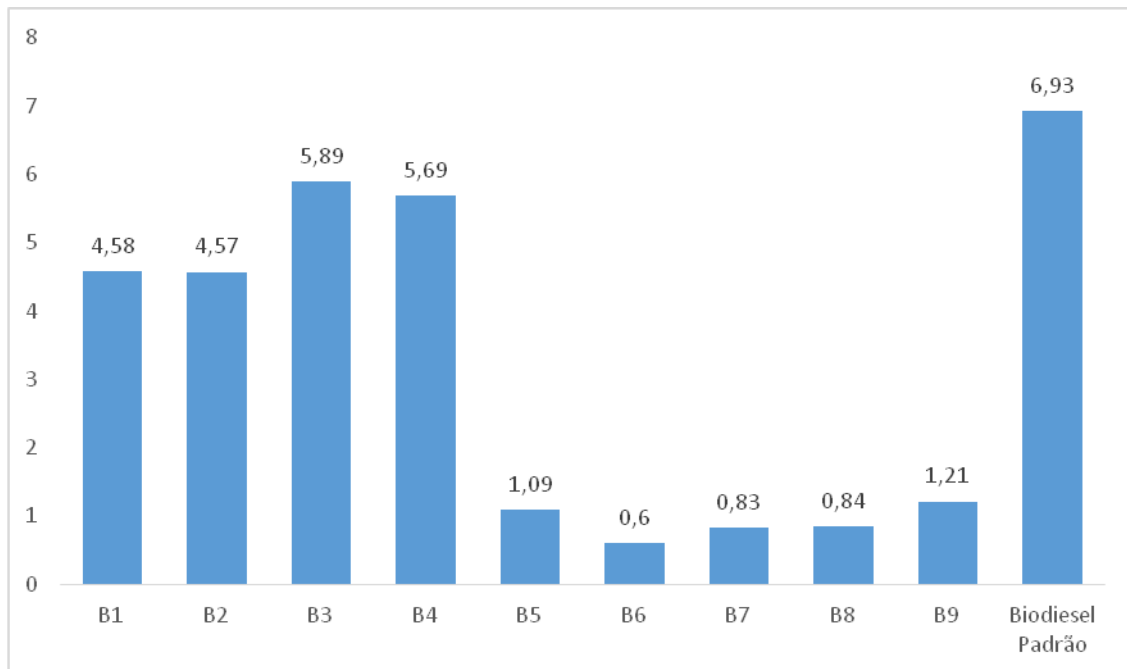
Adições superiores a 15% impactaram diretamente na conversão em ésteres e, conseqüentemente na viabilidade técnica da adição do óleo de lodo na composição das blendas.

Como o biodiesel pode ser originado de diferentes tipos de oleaginosas, gorduras animais e óleos e gorduras residuais, conhecer a estabilidade oxidativa é de grande importância para se tomar os devidos cuidados em seu transporte e armazenamento para garantir a vida útil do biocombustível (NADALETI, 2014).

A FIGURA 23 mostra os resultados da estabilidade oxidativa do biodiesel de cada blenda. A partir da blenda 5 os resultados demonstram uma alta oxidação do biodiesel obtido, o que não está compatível com as exigidas pela ANP.

As blendas B1, B2, B3 e B4 mesmo não ficando dentro dos padrões estabelecidos pela ANP, obtiveram resultados aceitáveis em relação a estabilidade oxidativa, estando muito próximo do resultado do biodiesel padrão. A utilização de antioxidantes seria uma opção oportuna para garantir o atendimento esse parâmetro de qualidade exigido para o biodiesel, sendo assim, esse quesito não impossibilita a utilização do biocombustível resultante dessas blendas.

FIGURA 23 - ESTABILIDADE OXIDATIVA DO BIODIESEL (h)



FONTE: A Autora (2016).

Na TABELA 9 obteve-se resultados satisfatórios do ponto de entupimento de filtro a frio com adição de até 20% do óleo de lodo, estando assim dentro dos parâmetros exigidos pela ANP.

TABELA 9 - PONTO DE ENTUPIMENTO DE FILTRO A FRIO DO BIODIESEL

Ésteres metílicos das blendas	Ponto de entupimento de filtro a frio	Limite
B1	- 5,0 °C	
B2	- 5,0 °C	
B3	- 4,0 °C	
B4	- 4,0 °C	
B5	Superior a 15 °C	Máximo 11 °C
B6	Superior a 15 °C	
B7	Superior a 15 °C	
B8	Superior a 15 °C	
B9	Superior a 15 °C	

FONTE: A Autora (2016).

Conforme NBR 14747 ASTM D6371, o limite máximo para o ponto de entupimento de filtro a frio é de 11°C, mas existe um limite máximo estabelecido para cada região do Brasil conforme TABELA 10.

TABELA 10 – PONTO DE ENTUPIMENTO DE FILTRO A FRIO POR REGIÃO DO BRASIL

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

FONTE: RESOLUÇÃO ANP Nº 30, DE 23.06.2016 - DOU 24.06.2016.

A região sul tem por característica climática um inverno rigoroso, sendo que nos picos da estação os padrões exigidos pela ANP para o parâmetro ponto de entupimento de filtro a frio são de 0°C. As Blendas B1, B2, B3 e B4 atendem de forma satisfatória o limite máximo exigido pela ANP em todos os meses do ano.

A viscosidade cinemática depende principalmente do grau de insaturações e do tamanho das cadeias graxas que compõe as amostras a serem analisadas. Os resultados obtidos com os ésteres metílicos produzidos com blendas de até 20% de adição de óleo de lodo ao óleo de soja, estão dentro dos parâmetros exigidos pela ANP. A TABELA 11 apresenta os resultados da viscosidade cinemática a 40 °C.

TABELA 11 - VISCOSIDADE CINEMÁTICA A 40 °C DO BIODIESEL

Ésteres metílicos das blendas	Viscosidade cinemática a 40 °C (mm ² /s)	Limite (mm ² /s)
B1	4,198	
B2	4,457	
B3	4,584	
B4	5,726	
B5	-	3,0 a 6,0
B6	-	
B7	-	
B8	-	
B9	-	

FONTE: A Autora (2016).

A viabilidade técnica do óleo de lodo é descrita em termos de sua propriedade físico-química, considerando o bom rendimento das blendas de B1, B2 e B3 na reação de transesterificação, que obtiveram conversão de ésteres acima de 90%, bem como, os parâmetros de viscosidade cinemática, estabilidade oxidativa e ponto de entupimento de filtro a frio que estão adequados conforme a normatização

da ANP é possível identificar o potencial do óleo de lodo como matéria-prima alternativa de baixo custo para produção de biodiesel.

A qualidade do biodiesel produzidas nos ensaios foi considerada satisfatória, uma vez que não foram realizados procedimentos de otimização das variáveis de processos. A adição de 5% (B1) de óleo de lodo no óleo de soja obteve conversão de 99%, já as blendas B2 e B3 obtiveram resultados superiores a 90%, destacam desta forma a necessidade de um estudo detalhado para otimização das condições reacionais a fim de atender o rendimento mínimo estabelecido pela ANP de 96,5% permitindo desta forma sua aplicação no segmento industrial sem qualquer tipo de pré tratamento.

Os resultados encontrados demonstram que o óleo de lodo produzido a partir do tratamento de efluentes avícola tem viabilidade no aspecto físico-químico e pode gerar benefícios ambientais através de sua utilização como fonte de matéria-prima para produção de biodiesel.

5.4 OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES REACIONAIS.

Realizou-se a transesterificação via catálise básica com metanol nas condições descritas anteriormente na metodologia com a blenda B2, variando a princípio o tempo de reação em 30, 60, 120 e 190 minutos conforme TABELA 12.

TABELA 12 - CONVERSÃO EM ÉSTERES METÍLICOS COM VARIAÇÃO DO TEMPO DE REAÇÃO

Razão Molar (Blenda/Metanol)	Catalisador NaOH (%)	Tempo (min)	Temperatura (°C)	C (% m/m)	Desvio Padrão
1:6	0,5	30	65	89,25	1,74
1:6	0,5	60	65	91,56	3,34
1:6	0,5	120	65	89,23	4,59
1:6	0,5	190	65	90,36	2,86

FONTE: A Autora (2016).

Conforme demonstrado na TABELA 12, o tempo em que foi observado o maior percentual de conversão de ácidos graxos em ésteres metílicos foi de 60 minutos o que justifica também a utilização desse tempo reacional nos experimentos iniciais.

A TABELA 13 mostra a conversão dos ésteres metílicos em relação a variação da temperatura.

TABELA 13 - CONVERSÃO EM ÉSTERES METÍLICOS COM VARIAÇÃO DA TEMPERATURA DA REAÇÃO

Razão Molar (Blenda/Metanol)	Catalisador NaOH (%)	Tempo (min)	Temperatura (°C)	C (% m/m)	Desvio Padrão
1:6	0,5	60	65	91,56	3,34
1:6	0,5	60	70	102,29	1,74
1:6	0,5	60	75	102,01	3,34
1:6	0,5	60	80	101,17	4,59

FONTE: A Autora (2016).

A temperatura é responsável pelo aumento da energia cinética durante a reação, o que proporciona um aumento no rendimento dos ésteres metílicos formados, onde no experimento observou-se como temperatura ótima inclusive com um menor desvio padrão a de 70 °C.

A variação da temperatura teve impacto considerável na conversão em ésteres, onde a temperatura de 70°C observou-se conversão de 100%. Para estudos futuros sugere-se experimentos mais aprofundados variando a quantidade de catalisador ou ainda a razão molar álcool/óleo.

6 CONCLUSÕES

O presente estudo deu ênfase a três pilares que podem determinar a viabilidade da produção de biocombustíveis, busca por matérias-primas mais baratas que os óleos vegetais comestíveis, adequação da matéria-prima a uma rota de produção simples economicamente vantajosa e uma forma de destinação ambientalmente adequada ao óleo de lodo gerado no tratamento de efluentes dos abatedouros de aves.

Os teores de água e acidez foram fundamentais para avaliar a rota a ser empregada para produção do biodiesel e garantir uma taxa de conversão capaz de proporcionar uma melhor relação custo benefício na utilização de uma matéria-prima do processo agroindustrial. Conforme resultados apresentados no estudo, os parâmetros de teores de água e acidez foram atendidos.

O fato de produzir blendas com o óleo de soja que possui baixa acidez, fez com que esse índice diminuísse proporcionalmente a quantidade de óleo adicionado, se tornando satisfatório os resultados obtidos através da reação de transesterificação via catálise básica.

Com isso, em função de sua acidez, conclui-se que sua diluição em blendas com uma matéria-prima de baixo índice de acidez, como o óleo de soja, pode dispensar custos adicionais no tratamento para adequação dos padrões.

As análises realizadas no biodiesel demonstram que a utilização da blenda B1 com 5% de óleo de lodo apresentou maior potencial para rota estudada em função dos parâmetros estabelecidos pela ANP. Dessa forma o estudo demonstra a viabilidade técnica da inserção do óleo obtido do tratamento de efluente de abatedouro avícola (óleo de lodo) juntamente com o óleo de soja no processo produtivo do biodiesel, sendo essa destinação benéfica por conferir uma destinação adequada ambientalmente e contribuindo para viabilidade econômica do biodiesel por ser uma matéria-prima de baixo custo e sem a necessita de pré tratamento para ser incorporado ao óleo de soja.

REFERENCIAS

- ALVES, C. T. **Transesterificação de Óleos e Gorduras Residuais via rotas metílica e etílica utilizando o catalisador Aluminato de Zinco, em presença ou não de CO₂ supercrítico**. 2001. 213 f. - Programa de Pós-graduação em Engenharia Industrial, Universidade Federal da Bahia, Salvador, BA, 2012.
- ALVES, E. D. **O crescimento da demanda de energia no mundo**. Revista eletrônica Ecodebate. Cidadania & Meio Ambiente. Março 2012.
- ANDREU, Maxwell P.; **Síntese e Caracterização do Biodiesel de Dez Procedências de Pinhão Manso (Jatropha curcas L.) Cultivadas em Chapadão do Sul/MS**; Dissertação - UFMS, 2010.
- ANP **Anuário estatístico**. Disponível em: <http://www.anp.gov.br> ; 2015 [acessado em 09.09.16].
- ANTOLÍN, G.; TINAUT, F. V.; BRICEÑO, Y.; CASTAÑO, V.; PÉREZ, C.; RAMÍREZ, A. I. **Bioresour. Technol.**, v. 83, n. 1, 2001.
- ANVISA. Resolução nº 482, de 23 de setembro de 1999, **Regulamento técnico para fixação de identidade e qualidade de óleos e gorduras vegetais**, Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, p. 82 - 87, 1999.
- ATABANI A.E; A.S. SILITONGA; IRFAN ANJUM BADRUDDIN; T.M.I. MAHLIA; H.H. MASJUKI; S. MEKHILEF. **A comprehensive review on biodiesel as an alternative energy resource and its characteristics**. Renewable and Sustainable Energy Reviews 16 2070– 2093, 2012.
- BAIRD, C; **Química ambiental**; 2º Ed. São Paulo: ARTMED EDITORA S. A. 2002. 4. 195-211.
- BALAT, M.; Balat, H. **A critical review of bio-diesel as a vehicular fuel**. **Energy Convers. Manag.** 2008, 49, 2727–2741.
- BELLAVER, C. **Onde estamos na produção de farinhas e gorduras animais? V Workshop Sincobesp / Embrapa, São Paulo, 2006**. Disponível em: <http://www.sincobesp.com.br/ppt/programa.htm>. Acesso em: 10 nov 2016.
- BENDER, M. **Economic feasibility review for community-scale farmer cooperatives for biodiesel**. **Biores. Technol.**, v. 70, p. 81-87, 1999.

BRANDÃO, K. S. R.; SILVA, F. C.; NASCIMENTO, U. M.; SOUSA, M. C.; MOUZINHO, A. M. C.; SOUZA, A. G.; CONCEIÇÃO, M. M.; MOURA, K. R. M. **Produção de Biodiesel por Transesterificação do Óleo de Soja com Misturas de Metanol-Etanol**. Ageitec: Agência Embrapa de Informação Tecnológica. 2010. Disponível em <http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/Repositorio/Transesterifica%25E7%25E3o+1_000g76oadw902wx5ok0wtedt36958h0l.pdf>. Acesso em 05 NOV. 2016.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Portaria no 210, de 10 de novembro de 1998**. Aprova o regulamento técnico da inspeção tecnológica e higiênico-sanitária de carne de aves. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, DF, 1998.

BRITO, Jeane Q.A.; Silva, Creuza S.; ALMEIDA, Jorge S.; KORN, Maria G.A.; KORN, Mauro; Teixeira, Leonardo S.G. **Ultrasound-assisted synthesis of ethyl esters from soybean oil via homogeneous catalysis**. *Fuel Processing Technology* 95 (2012) 33-36.

BUOSI, G. M. **Extração do óleo do abacate (Persea americana Mill.) visando à produção de biodiesel e sua caracterização**. 2013, 48p. Trabalho de conclusão de curso (Graduação em Tecnologia em Biocombustíveis) - Universidade Federal do Paraná, Palotina, 2013

CANAKCI M, Sanli JH. **Biodiesel production from various feedstocks and their effects on the fuel properties**. *J Ind Microbiol Biotechnol* 2008;35(5):431–41.

CARVALHO, E. G.; OTZ, E. P., OLIVEIRA, L. W., BORGES, E. P.; CONZALES, W. A. **Transesterificação do óleo de soja via catálise ácida**. In: Congresso Brasileiro de Catálise, 12, 2003, Angra dos Reis. Anais Eletrônicos... Angra dos Reis: SBcat, 2003. Disponível em <<http://www.sbcat.org.br/sbcat/publicações.php>>. Acesso em 20 de mar. 2016.

Cavalcante Kiany S.B.; Penha, Maria N.C.; Mendonça, Karlene K.M. ; Louzeiro, Hilton C.; Vasconcelos, Antonio C.S.; Maciel, Adeilton P. ; Souza; Antonio G.; Silva, Fernando C.; (2010) **Optimization of transesterification of castor oil with ethanol using a central composite rotatable design (CCRD)** *Fuel* 89 (2010) 1172–1176 (reactor alkali).

CHILE, CONAMA – COMISION NACIONAL DEL MEDIO AMBIENTE. **Guia para El Control y Prevencion de La Contaminacion Industrial** – Indústria Processadora de La Carne, 1998.

CHRISTOFF, Paulo. **“Produção de biodiesel a partir do óleo residual de fritura comercial, estudo de caso: Guaratuba, litoral paranaense”**. LACTEC–Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento. Dissertação de Mestrado, p. 82, Curitiba, 2007.

CUESTA, C.; SÁNCHEZ-Muniz, F. J.; HERNÁNDEZ, I.; VARELA, L. S.; Rev. **Agroquím. Tecnol. Alim.** 1991, 31, 523.

CUNHA, M. E. da. **Caracterização de Biodiesel Produzido com Misturas Binárias de Sebo Bovino, Óleo de Frango e Óleo de Soja.** 2008. 72 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2008.

D.O.U. de 14.01.2005. Lei nº 11.097/2005, disponível em <http://www.planalto.gov.br>, último acesso em 20 de março de 2016

DEMIRBAS A (2009). **Biofuels securing the planet's future energy needs.** Energy Con. Vers. Manage. 50:2239-2249.

DEMIRBAS, A. **Biodiesel: A Realistic Fuel Alternative For Diesel Engines,** Londres: Springer-Verlag, v. 1, 2008.

DEMIRBAS, A. **Political, economic and environmental impacts of biofuels: A review.** Appl. Energy 2009, 86, S108–S117.

DERMIRBAS, A. **Biodiesel: a realistic fuel alternative for diesel engines.** Springer, 1ª edição, Londres, 2008.

DOMINGUES, J.; DA SILVA, I. M.; DE ANDRADE, E. T.; FERREIRA, F. **Extração do óleo, produção e caracterização de propriedades físicas do biodiesel de sementes de maracujá - Passiflora edulis.** Engevista, v.16, n.1, p.1-7, 2014

DOURADO, T. M. **Implicações da reutilização de gorduras de frituras quanto a alguns aspectos físicos e químicos.** In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS, 17, 2000. Resumos. Fortaleza. SBCTA, 2000. Livro de resumos, vol. 2, cap. 5, p. 5.

FAGUNDES, C. A. M. **Síntese e caracterização de biodiesel metílico e etílico a partir de blendas dos óleos de tungue e de soja.** Dissertação (Mestrado em Química Tecnológica e Ambiental). Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande. 2011.

FARIA, I. D., Peixoto, M., Morais, P., Souza, R. B. L. (2010) **A Utilização de Óleo Vegetal Refinado como Combustível – Aspectos Legais, Técnicos, Econômicos, Ambientais e Tributários.** Textos para Discussão 73, Senado Federal, Brasília.

FERRARI, Roseli Aparecida; OLIVEIRA, Vanessa da Silva; SCABIO, Ardalla. **Biodiesel de soja : taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia.** Quím. Nova [online]. 2005, vol.28, n.1, pp.19-23

FERREIRA, J. G.; SILVA, C.; ARROYO, P. A. **Reação in situ de microalgas (*Chlorella vulgaris*) utilizando etanol em condições pressurizadas em meio livre de catalisador.** In: SIMPÓSIO DE BIOENERGIA E BIOCOMBUSTÍVEIS DO MERCOSUL, 2., 2014, Foz do Iguaçu. **Anais...** Foz do Iguaçu: SIMBIOMERCOSUL, 2014.

Biodiesel de soja: Taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia. Química Nova, São Paulo, v. 28, n. 1, p.19-23, 2005. Jan/fev.

FERROLI PCM, et al. **Emissões Zero: Uma visão da metodologia Zerri em fábricas de subprodutos de origem animal.** Florianópolis, In: Anais do Encontro de Engenharia de Produção, Fortaleza- CE. 1998; 13-16.

FREITAS, D. D.; THOMÉ, O. S. S.; BORDEAUX-REGO, R. **Avaliação do impacto da variação da concentração do biodiesel no diesel para a rentabilidade do negócio no mercado brasileiro.** Relatórios de Pesquisa em Engenharia de Produção, v.13, n.4, pp.42-53, Niterói, 2013.

FREEDMAN B., et al (1984), **Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils,** Journal of the American Oil Chemists Society, 61(10): 1638-1643.

GERIS et al.; **Biodiesel de soja – Reação de transesterificação para aulas práticas de Química Orgânica;** Química Nova, Vol 30, Nº5, pgs 1369 – 1373, 2007.

GERPEN, J. V.; **Fuel Processing Technology,** 2005, 86, 1097.

GHANDI, G. **Tratamento e Controle de Efluentes Industriais.** In: 23 Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Campo Grande. 2005. p.5-46.

GIRISH, N. **Utilization of a cost effective solid catalyst derived from natural white bivalve clam shell for transesterification of waste frying oil.** Fuel, v. 111, p.653-658, 2013.

GOMES, Luis Fernando Souza. **Potencial de produção de biodiesel partir do óleo de frango nas cooperativas do oeste do Paraná.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola). UNIOESTE – Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Cascavel, 2003.

GRANADOS ML, Poves MDZ, Alonso DM, Mariscal R, Galisteo FC, Moreno-Tost R, et al. **Biodiesel from sunflower oil by using activated calcium oxide.** Appl Catal, B 2007;73(3):317–26.

HAAS, M. J.; McALOON, A. J.; YEE, W. C.; FOGLIA, T. A. **A process model to estimate biodiesel production costs.** *Bioresource Technology*, Essex, v. 97, p. 671-678, 2006.

HSIAO MC, Lin CC, Chang YH. **Microwave irradiation-assisted transesterification of soybean oil to biodiesel catalyzed by nanopowder calcium oxide.** *Fuel* 2011;90(5):1963–7.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Métodos Físico-Químicos para Análise de Alimentos.** 1. ed digital. São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 2008. cap. XVI, p. 593-629.

JÚNIOR, J. F.; MENDES, O.; **Gerenciamento de efluentes de abatedouros avícolas Estudo de caso** Universidade Católica de Goiás – Departamento de Engenharia – Engenharia Ambiental 2006.

KNOTHE G, Steidly KR. **A comparison of used cooking oils: a very heterogeneous feedstock for biodiesel.** *Bioresour Technol* 2009;100(23):5796–801.

KNOTHE, G.; *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 2006, 83, 823.

Koberg M, Gedanken A. **Direct transesterification of castor and Jatropha seeds for FAME production by microwave and ultrasound radiation using a SrO catalyst.** *BioEnergy Res* 2012;5(4):958–68.

KOUZU M, Hidaka JS. **Transesterification of vegetable oil into biodiesel catalyzed by CaO: a review.** *Fuel* 2012;93:1–12.

KOUZU M, Kasuno T, Tajika M, Yamanaka S, Hidaka J. **Active phase of calcium oxide used as solid base catalyst for transesterification of soybean oil with refluxing methanol.** *Appl Catal, A* 2008;334(1):357–65.

LEBEDEVAS, S.; Vaicekauskas, A.; Lebedeva, G.; Makareviciene, V.; Janulis, P.; Kazancev, K.; *Energy Fuels*, 2006, 20, 2274.

LEUNG, D.Y.C.; Guo, Y. **Transesterification of neat and used frying oil: Optimization for biodiesel production.** *Fuel Process. Technol.* 2006, 87, 883–890.

LOBO, I. P., FERREIRA, S. L. C., DA CRUZ, R. S. Biodiesel: Parâmetros de qualidade e métodos analíticos. *Química Nova*, São Paulo, v. 32, n. 36, p. 1596-1608, 2009.

MACEDO, I. C; NOGUEIRA, L. A. H. **Avaliação do Biodiesel no Brasil** revisado. CGEE – Centro de Gestão e Estudos Estratégicos. 2004.

MAGALHÃES, FABIO CARVALHO. **Blenda sebo/soja para produção de biodiesel: proposta de um processo batelada homogêneo como alternativa pra agricultura familiar**, 2010. 77p.

MATTEI, LF. **National biodiesel Production and Use Program for Brazil (PNPB): history, current situation and challenges**. In: Congress of sober (Brazilian Society of Economics, Management and Rural Sociology), vol. 47, 2009. Porto Alegre. Annals... Porto Alegre: SOBER; 2009.

MATTOS, R. A. **Estudo da influência de aditivos naturais nos pontos de entupimento a frio, de turbidez e de fulgor de biodiesel e de misturas diesel-biodiesel**. 2012, 318p. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2012.

MEHER, L. C.; SAGAR, D. V.; NAIK, S. N.; Technical aspects of biodiesel production by transesterification - a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.10, n.3, p.248-268, New Delhi, 2006.

MEHER, L.C.; SAGAR, D.V.; NAIK, S.N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification: A Review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 10, p.248-268, 2006.

MOOTABADI H, Salamatinia B, Bhatia S, Abdullah AZ. **Ultrasonic-assisted biodiesel production process from palm oil using alkaline earth metal oxides as the heterogeneous catalysts**. Fuel 2010;89(8):1818–25.

MORAES, M. S. A. **Biodiesel de sebo: avaliação de propriedades e testes de consumo em motor a diesel**. 2008. 105 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2008.

MORETTO, E.; FETT, R. **Tecnologia de óleos e gorduras vegetais. Na indústria de alimentos**. São Paulo: Varela, 1998. 150 p.

MOURA, K. R. M. **Otimização do processo de produção de biodiesel metílico do sebo bovino aplicando um delineamento composto central rotacional (DCCR) e a avaliação da estabilidade térmica**. Tese de doutorado. João Pessoa, 2008. Disponível em: <http://www.quimica.ufpb.br/posgrad/teses/Tese_Katia_Regina.pdf>. Acesso em: 01 dez. 2016.

NADALETI, WILLIAN CÉZAR. **Planejamento fatorial: estudo da estabilidade oxidativa de blendas de biodiesel de soja, crame, babaçu e gordura suína**. — Cascavel, PR: UNIOESTE, 2014. 60 p.

NAWAR, W. W. Lipids. In: FENNEMA, O. R. (Ed.). **Food chemistry**. 3. ed. New York: M. Dekker, 1996. p. 225-319.

OLIVEIRA, S. M.; DALCOLLE, J. C.; FERREIRA, L. A.; PEREIRA, N. C.; **Obtenção de ésteres etílicos a partir da produção de blendas provenientes do reaproveitamento dos resíduos: sebo bovino e óleo de fritura.** COBEQ – Congresso Brasileiro de Engenharia Química. Florianópolis/SC, 2014.

OLIVEIRA, Sandro Martins de. **Blenda de sebo bovino/Óleo de fritura: proposta de produção de éster etílico a partir da reciclagem de resíduos.** 2014 . 67f. Dissertação (Mestrado em Bioenergia) - UEM – Universidade Estadual de Maringá. Maringá, 2014.

OLIVO, N. **O Mundo do Frango**, 1 Edição, 2006, 680p.

OZCELIK, A.E. 2016. **The effect of different washing processes on fuel properties in camelina methyl ester.** Energy Sources, Part A, 38, 717-722., Eliezer Moreira. Biodiesel. http://portal.mec.gov.br/setec/arquivos/pdf/cartilha_biodiesel.pdf acesso 14 de dezembro de 2016.

PACHECO, J. W. **Guia Técnico Ambiental de frigoríficos - industrialização de carnes (bovina e suína).** Série P + L. São Paulo: CETESB, 2006. Disponível na internet no endereço: <<http://www.crq4.org.br/downloads/frigorificos.pdf>> Acessado em 24 de Março de 2016.

PALHARES JCP. **Impacto ambiental causado pela produção de frango de corte e aproveitamento racional de camas.** In: Conferência apinco 2005 de ciência e tecnologia avícolas. 2005, Santos. Anais. Campinas: Facta, 2005; 43-60.

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

PAULUS, G.L.; CHAMPION, M. H. Gas liquid chromatography determination of castor oil as methyl ricinoleate in lipstick. J. Cosmet. Chem., v23, p313-319. 1972.

PINTO, Laura Adriane de Moraes et al. **Aspectos ambientais do abate de aves: uma revisão.** Revista Uningá Review. 2015. Vol.22,n.3,pp.44-50.

PREDOJEVIC, Z. J. (2008) **The production of biodiesel from waste frying oils: A comparison of different purification steps.** Fuel, v. 87, p. 3522–3528. production. Part I. A study of the biodiesel purity and yield. Bioresour. Technol.

RAMOS, L. P. et al. Tecnologias de produção de biodiesel. **Revista virtual de química**, v. 3, n. 5, p. 385–405, 2011.

REDDY C, Reddy V, Oshel R, Verkade JG. **Room-temperature conversion of soybean oil and poultry fat to biodiesel catalyzed by nanocrystalline calcium oxides.** Energy Fuel 2006;20(3):1310–4.

Resolução Nº 45, ANP e Regulamento Técnico Nº 3/2014 ANP, disponível em anp.gov.br Acessado em 19/11/14.

SAMPAIO, L. A. G. **Reaproveitamento de óleos e gorduras residuais de frituras: tratamento da matéria-prima para produção de biodiesel**. 2003. Dissertação (Mestrado em desenvolvimento regional e meio ambiente). Universidade Estadual de Santa Cruz, Ilhéus.

SANTOS FILHO, J. I. dos; MIELE, M.; SANDI, A. J.; MARTINS, F. M. **Consolidação do custo do avicultor para a produção de frango de corte no Distrito Federal e entorno, ano 2010**. Concórdia: Embrapa Suínos e Aves, 2011. 6p. (Embrapa Suínos e Aves. Comunicado Técnico, 485).

SANTOS, Fernando Antonio Castilho Mamede dos; SANTOS, Fernando Miguel Soares Mamede dos. **Geração Distribuída Versus Centralizada**. Millenium, Viseu, v. 35, n. 1, p.1-15, nov. 2008. Disponível em: <http://repositorio.ipv.pt/handle/10400.19/350>. Acesso em: 02 nov. 2016.

SCHATZMANN, Heloise Cristine. **Tratamento Avançado de Efluentes de Frigorífico de Aves e o Reúso da Água**. Heloise Cristine Schatzmann – Florianópolis, 2009. xiii, 108f.. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Santa Catarina. Centro Tecnológico. Programa de Pós Graduação em Engenharia Química.

SCHOENHALS, M.. **Avaliação da eficiência do processo de flotação aplicado ao tratamento primário de efluentes de abatedouro avícola**. 2006. 87 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis. 2006.

SCHUCHARDT, U., SERCHELI, R., VARGAS R. M. **Transesterification of vegetable oils: a review**. J. Braz. Chem. Soc., v.9, p.199-210, 1998. SOLOMONS, G.; FRYHLE, C. **Química Orgânica**. v. 2. Rio de Janeiro: LTC, 2002. 474 p.

SENA, R.F. **Avaliação da biomassa obtida pela otimização da flotação de efluentes da indústria de carnes para geração de energia**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Departamento UFSC Engenharia Química, Florianópolis, fev. 2005. Disponível em: http://www.dominiopublico.gov.br/pesquisa/DetailObraForm.do?select_action=&co_obra=151646 > Acesso em 06 de maio de 2015.

Soriano, Nestor U. Jr., Venditti, Richard, Argyropoulos, Dimitris S. **Biodiesel synthesis via homogeneous Lewis acid-catalyzed transesterification**. Fuel 88 (2009) 560–565

SOUZA, Gredson Keiff. **Extração e obtenção de ésteres etílicos por reação de esterificação a partir do óleo de macaúba**. Maringá, 2014. Dissertação de

Mestrado. Universidade Estadual de Maringá. Programa de pós graduação em Bioenergia, 2014.

SOUZA, Grendson Keiff. **Extração e obtenção de ésteres etílicos por reação de esterificação a partir do óleo de macaúba**. 2014. 89f. Dissertação (Mestrado em Bioenergia) - UEM – Universidade Estadual de Maringá. Maringá, 2014.

STOJKOVIC, I. J.; STAMENKOVIC, S. O.; POVRENOVIC, D. S.; VELJKOVIC, V. B. Purification technologies for crude biodiesel obtained by alkali-catalyzed transesterification. *Renew. Sust. Energ. Rev.*, v. 32, p.1–15, 2014.

STOJKOVIĆ, I.J., Banković-Ilić, I.B., Veličković, A.V., Avramović, J.M., Stamenković, O.S., Povrenović, D.S., Veljković, V.B. 2016. **Waste Lard Methanolysis Catalyzed by KOH at Moderate Temperatures**. *Chem. Eng. Technol.*, 39, 741-750.

SUAREZ, P.A.Z.; MENEGHETTI, S.M.P.; MENEGHETTI, M.R.; WOLF, C.R.

TEIXEIRA, C.M.; MORALES. M.E. **Microalgas como matéria prima para a produção de biodiesel**. Anais do I Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia do Biodiesel. P.91-96, 2006.

TEIXEIRA, Geuza A. de A.; **Avaliação do tempo de vida útil de biodiesel metílico obtido a partir da mistura de sebo bovino e óleos de soja e babaçu**; Tese de Doutorado; UFPB - João Pessoa, 2011. v. 98, n. 1724, 2007.

TRAJANO, M. F; MELLO, V. S; FAUSTINO, L.S.M; MOTTA, J.M; CARNEIRO, K.A.A. **Reaproveitamento da semente de maracujá para biocombustíveis**. In: SIMPÓSIO NACIONAL DE BIOCMBUSTÍVEIS, 2., 2009, Recife. Anais...Recife: AQD, 2009. Disponível em <http://www.abq.org.br/biocom/2009/trabalhos/-4-4567.htm>. Acesso em 10 de dezembro de 2016.

UBABEF- UNIÃO BRASILEIRA DE AVICULTURA. **Relatório anual 2015**. Disponível em: <http://www.abef.com.br/ubabef/exibenoticiaubabef.php?notcodigo=2761>. Acesso em: 01 jul 2016.

UNFRIED, L.C; YOSHI, C.V.H. Sustentabilidade no abate e processamento de aves. **Facesi em Revista**, Ibpoporã, ano 4, v. 4, 2012.

VICENTE G, Martinez M, Aracil J. **Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems**. *Bioresour Technol* 2004;92 (3):297–305.

VIEIRA, J. A. V. et al; **Remoção e Reabsorção de Água em Biodiesel de Mamona e Soja**. II Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel, Brasília-DF, 2007.

YAAKOB Z, Mohammada M, Alherbawi M, Alam Z, Sopian K. **Overview of the production of biodiesel from waste cooking oil**. *Renew Sust Energ Rev* 2013;18:184–93.

YAAKOB, Z., Narayanan, B.N., Padikkaparambil, S., Unni K, S., Akbar P, M. 2014. **A review on the oxidation stability of biodiesel**. *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 35, 136-153. 34. Ye, C.L.

ZAGO, E. C. **Síntese de ésteres etílicos empregando lipases de Rizopus microsporus produzidas por fermentação no estado sólido**. 2010, 112p. Dissertação (Mestrado em Química) - Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

ZANETTI, Micheli. **Produção de Biodiesel a partir de Gordura Abdominal de Frangos**. 2012. 107p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2012.

ZHANG Y, Dube MA, McLean DD, Kates M. **Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment**. *Bioresour Technol* 2003;89(1):1–16.

ZHENG, S., KATES, M., DUBÉ, M. A., MCLEAN, D. D., **Acid-catalyzed production of biodiesel from waste frying oil**. *Biomass & Bioenergy*, 30, No. 3,267-272(2006).

ZUNIGA, A. D. G.; PAULA, M. M.; COIMBRA, J. S. R.; MARTINS, E. C. A.; SILVA, D. X.; TELIS-ROMERO, J. **Revisão: propriedades físico-químicas do biodiesel**. *Pesticidas: rev. ecotoxicol. e meio amb.*, v.21, p.55-72, Curitiba, 2011. WATRAS, C. J.; HUCKABEE, J. W. (1994). **Mercury Pollution Integration and Synthesis**. 1th ed. Boca Raton. Lewis.