

WILLIAN CÉZAR NADALETI

**PLANEJAMENTO FATORIAL: ESTUDO DA ESTABILIDADE  
OXIDATIVA DE BLENDA DE BIODIESEL DE SOJA, CRAMBE,  
BABAÇU E GORDURA SUÍNA**

CASCVEL  
PARANÁ - BRASIL  
FEVEREIRO - 2014

WILLIAN CÉZAR NADALETI

**PLANEJAMENTO FATORIAL: ESTUDO DA ESTABILIDADE  
OXIDATIVA DE BLENDS DE BIODIESEL DE SOJA, CRAMBE,  
BABAÇU E GORDURA SUÍNA**

Dissertação apresentada à Universidade Estadual do Oeste do Paraná, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Energia na Agricultura, para obtenção do título de Mestre.

ORIENTADOR: Prof. Dr. Reinaldo Aparecido Bariccatti.

COORIENTADOR: Prof. Dr. Cleber Antônio Lindino.

CASCADEL

PARANÁ - BRASIL

FEVEREIRO - 2014

**Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)**  
**Ficha catalográfica elaborada por Jeanine da Silva Barros CRB-9/1362**

N127p Nadaleti, Willian César  
Planejamento fatorial: estudo da estabilidade oxidativa de blends de biodiesel de soja, crambe, babaçu e gordura suína / Willian César Nadaleti — Cascavel, PR: UNIOESTE, 2013.  
60 p.

Orientador: Prof. Dr. Reinaldo Aparecido Bariccatti  
Coorientador: Prof. Dr. Cleber Antônio Lindino  
Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná.

Programa de Pós-Graduação *Stricto Sensu* em Energia na Agricultura, Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas.  
Bibliografia.

1. Biodiesel. 2. Óleo de soja. 3. Óleo de crambe. 4. Óleo de babaçu. 5. Gordura suína. 6. Estabilidade oxidativa. 7. Período de indução. I. Universidade Estadual do Oeste do Paraná. II. Título.

CDD 21.ed. 630

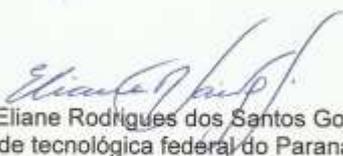
**WILLIAN CÉZAR NADALETI**

**"Planejamento fatorial: estudo da estabilidade oxidativa de blendas de biodiesel de soja, crambe, babaçu e gordura suína"**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação *Stricto Sensu* em Energia na Agricultura em cumprimento parcial aos requisitos para obtenção do título de Mestre em Energia na Agricultura, área de concentração Agroenergia, **aprovada** pela seguinte Banca Examinadora:

Orientador:   
Prof. Dr. Reinaldo Aparecido Bariccatti  
Universidade Estadual do Oeste do Paraná – UNIOESTE/Cascavel

  
Prof. Dr. Samuel Nelson Melegari de Souza  
Universidade Estadual do Oeste do Paraná – UNIOESTE/Cascavel

  
Prof. Dra. Eliane Rodrigues dos Santos Gomes  
Universidade tecnológica federal do Paraná– UTFPR/Medianeira

Cascavel, 17 de fevereiro de 2014.

*À Noeli, minha maior inspiração.*

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus em primeiro lugar, pela vida.

Aos meus pais Vilson e Noeli, pelo amor, confiança e apoio. À minha irmã Kelen, pelos conselhos e amizade. À minha nona Délia Nadaleti, pelo carinho e ajuda em incontáveis momentos. Aos grandes amigos Marcio Pierezan e João Odorizzi, pela parceria, risadas, momentos difíceis e fidelidade.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Reinaldo Aparecido Bariccatti pela excelente orientação, apontando os melhores caminhos, dando estímulos para o desenvolvimento deste trabalho e pela amizade demonstrada e ao Professor Dr. Samuel Nelson Melegari de Souza por toda a ajuda e demonstração de força de vontade.

Aos professores, pelos ensinamentos, dentro e fora da sala de aula, durante a graduação e pós-graduação, em especial à Dra. Ana Maria Osorio Araya, Dra. Elisa Tomoe Moryia Schlünzen, Dr. Klaus Schlünzen Jr, Dra. Raquel Gomes de Oliveira e Dra. Danielle Aparecida Nascimento dos Santos, eternos mestres e amigos.

Aos meus colegas de mestrado, Jhonatas Antonelli, Paulo Cremoniz e Eduardo Rossi, pelo companheirismo e pelo inegável apoio quando necessário.

À UEL, pelo apoio no desenvolvimento dessa pesquisa, em especial ao Professor Dr. Dionísio Borsato por gentilmente ceder equipamentos do seu laboratório e à UNIOESTE, pois sem ela eu não teria realizado este sonho.

A todos aqueles que, embora não citados nominalmente, contribuíram direta e indiretamente para a execução deste trabalho.

À CAPES por esses doze meses de apoio financeiro.

*“A gente devia se lembrar todo dia, ao sair de casa e caminhar para a universidade, do seguinte: ‘faço pesquisa num país que é um dos campeões mundiais da desigualdade social. Tenho esse privilégio e essa responsabilidade’. Então acho muito importante antes de mais nada que a gente trabalhe direito.”*

*Luiz Davidovich*

*“Não sei como pareço aos olhos do mundo, mas aos meus pareço ter sido apenas como um garoto brincando à beira-mar, divertindo-me com o fato de encontrar, aqui e ali, uma pedra mais lisa ou uma concha mais bonita, enquanto o imenso oceano da verdade se estende à minha frente, inteiramente desconhecido”.*

*Isaac Newton*

*“O mistério é a coisa mais nobre de que podemos ter experiência. É a emoção que se encontra no cerne da verdadeira ciência. Aquele que não sente essa emoção e que não pode mais se maravilhar nem se espantar é como se já estivesse morto. Saber que aquilo que é impenetrável para nós verdadeiramente existe e se manifesta como a mais alta sabedoria e a mais radiosa beleza, que nossas limitadas faculdades só podem apreender em suas formas mais primitivas, esse conhecimento está no centro de toda verdadeira devoção (...)”*

*Albert Einstein*

## ÍNDICE

<b>LISTA DE FIGURAS.....</b>	<b>viii</b>
<b>LISTA DE TABELAS.....</b>	<b>x</b>
<b>LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....</b>	<b>xi</b>
<b>RESUMO.....</b>	<b>xiii</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>xiv</b>
<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>01</b>
<b>2. REVISÃO DE LITERATURA .....</b>	<b>04</b>
2.1 MERCADO DOS BIOCOMBUSTÍVEIS .....	04
2.2 LIPÍDEOS - CONCEITOS .....	07
2.2.1 Óleos e gorduras.....	09
2.3 PRODUÇÃO NACIONAL DE BIODIESEL .....	10
2.4 BIODIESEL .....	12
2.5 ESPECIFICAÇÃO .....	15
2.6 FATORES QUE INFLUENCIAM A REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO.....	17
2.6.1 Tipo de óleo.....	17
2.6.2 Razão molar.....	18
2.6.3 Tipo de álcool.....	18
2.6.4 Catalisador .....	19
2.6.5 Tempo de reação .....	20
2.6.6 Temperatura de reação.....	20
2.7 MATÉRIAS PRIMAS .....	20
2.7.1 Óleo de soja .....	20
2.7.2 Óleo de crambe.....	21
2.7.3 Óleo de babaçu .....	22
2.7.4 Resíduo de gordura suína.....	23
2.8 OXIDAÇÃO LIPÍDICA.....	25
2.8.1 Reações hidrolíticas .....	25
2.8.2 Oxidação enzimática .....	26
2.8.3 Fotoxidação.....	26

2.8.4 Autoxidação.....	26
2.9 ESTABILIDADE TERMO-OXIDATIVA .....	28
2.9.1 Métodos baseados no aumento de condutividade elétrica.....	28
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>32</b>
3.1 LOCAL DO EXPERIMENTO .....	32
3.2 MATÉRIAS-PRIMAS .....	32
3.3 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS .....	32
3.4 PRODUÇÃO DOS BIODIESEIS.....	33
3.4.1 Reação de transesterificação .....	33
3.4.2 Purificação dos biodieseis .....	35
3.4.3 Preparação das blendas por planejamento fatorial 2 <sup>3</sup> .....	36
3.4.4 Avaliação da estabilidade oxidativa determinada pelo teste Rancimat .....	37
3.5 ANÁLISE CROMATOGRÁFICA .....	37
3.6 ANÁLISE ESTATÍSTICA .....	37
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>38</b>
<b>5. CONCLUSÕES .....</b>	<b>49</b>
REFERÊNCIAS.....	50

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> – Cenário das energias renováveis no Brasil e no mundo .....	05
<b>Figura 2</b> – Consumo final de energia por tipo de fonte no Brasil .....	06
<b>Figura 3</b> – Alguns exemplos de compostos da classe dos lipídeos: (a) carotenoide; (b) esterol; (c) ácido graxo e (d) cera. ....	08
<b>Figura 4</b> – Principais ácidos graxos presentes em óleos e gorduras.....	09
<b>Figura 5</b> – Problemas em motores devido ao uso de óleo vegetal bruto .....	11
<b>Figura 6</b> – Representação esquemática da reação de transesterificação .....	13
<b>Figura 7</b> – Processo de produção do biodiesel.....	15
<b>Figura 8</b> – Evolução do abate de suínos por trimestre - Brasil - Trimestres 2008 a 2013 .....	24
<b>Figura 9</b> – Período de indução para o biodiesel de resíduo de gordura suína .....	25
<b>Figura 10</b> – Processo de autoxidação de lipídeos .....	27
<b>Figura 11</b> – Esquema do teste Rancimat .....	30
<b>Figura 12</b> – Curva de condutividade elétrica vs tempo .....	31
<b>Figura 13</b> – Equipamentos para análises de acidez (A) e umidade (B).....	33
<b>Figura 14</b> – Etapas da reação de transesterificação .....	34
<b>Figura 15</b> – Reação de transesterificação do biodiesel de soja.....	34
<b>Figura 16</b> – Processo de decantação do biodiesel de soja .....	35
<b>Figura 17</b> – Blendas com os biodieseis produzidos nesse estudo .....	36
<b>Figura 18</b> – Período de indução para o biodiesel de resíduo de gordura suína (B100) (segunda derivada) .....	40
<b>Figura 19</b> – Período de indução para o biodiesel de babaçu (B100).....	41
<b>Figura 20</b> – Período de indução para o biodiesel de soja (B100).....	42
<b>Figura 21</b> – Período de indução da blenda de biodiesel de óleo de soja e óleo de crambe (SB) .....	44
<b>Figura 22</b> – Período de indução para a blenda de biodiesel de óleo de soja, crambe e babaçu (SBC).....	44
<b>Figura 23</b> – Período de indução para a blenda empregando os biodieseis de soja, resíduo de gordura suína, crambe e babaçu (SABC).....	45

<b>Figura 24</b> (a, b, c) – Período de indução para o ponto central realizado em triplicata utilizando os biodieseis de soja, resíduo de gordura suína, crambe e babaçu (SABC) .....	46
<b>Figura 25</b> – Superfície de resposta utilizando a função ajustada .....	47

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> – Consumo final de energia por tipo de fonte no Brasil para os anos de 2010 e 2011. ....	07
<b>Tabela 2</b> – Ácidos graxos saturados e insaturados. ....	10
<b>Tabela 3</b> – Especificações do biodiesel. ....	16
<b>Tabela 4</b> – Vantagens e desvantagens do uso de metanol e etanol na transesterificação de óleos e gorduras. ....	19
<b>Tabela 5</b> – Perfil de ácidos graxos (% m/m) do óleo de soja ....	21
<b>Tabela 6</b> – Perfil de ácidos graxos (% m/m) do óleo de crambe. ....	22
<b>Tabela 7</b> – Composição química do óleo de babaçu ....	23
<b>Tabela 8</b> – Planejamento fatorial $2^3$ ....	36
<b>Tabela 9</b> – Valores médios dos índices de acidez (mg KOH/g), umidade (%) e massa específica a 20 °C ( $\text{kg/m}^3$ ) dos óleos vegetais, da gordura animal e dos biodieseis. ....	39
<b>Tabela 10</b> – Períodos de indução (h) obtidos pelo Rancimat para os biodieseis puros e para as misturas, conforme o planejamento fatorial $2^3$ proposto ....	39
<b>Tabela 11</b> – Variáveis e efeitos (h) para diferentes composições de mistura entre os biodieseis. ....	43

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
APHA	American Public Health Association
B100	Biodiesel puro
%	Porcentagem
C	Carbono
°C	Grau Celsius (unidade de temperatura)
CG	Cromatografia gasosa
CO <sub>2</sub>	Dióxido de carbono
CAPES	Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
EPE	Empresa de Pesquisa Energética
ESALQ	Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”
g	Grama (unidade de massa)
h	Hora
ha	Hectare
kg	Quilograma (unidade de massa)
kg/m <sup>3</sup>	Kilograma por metro cúbico
KOH	Hidróxido de potássio
l	Litro (unidade de volume)
m <sup>3</sup>	Metro cúbico (unidade de volume)
MAPA	Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento
ml	Mililitro
m/m	Massa/Massa
MME	Ministério de Minas e Energia
MtCO <sub>2</sub> -eq	Toneladas métricas de dióxido de carbono equivalente
O <sub>2</sub>	Oxigênio
OPEP	Organização dos Países Exportadores de Petróleo
PI	Período de indução
PR	Paraná
PRÓOLEO	Plano de Produção de Óleos Vegetais para Fins Energéticos

RSU	Resíduo sólido urbano
TEP	Tonelada equivalente de petróleo
UEL	Universidade Estadual de Londrina
UNIOESTE	Universidade Estadual do Oeste do Paraná
USP	Universidade de São Paulo
UV	Radiação ultravioleta
v/v	Volume/volume

## RESUMO

NADALETI, Willian C., M.Sc., Universidade Estadual do Oeste do Paraná, fevereiro de 2014. **Planejamento fatorial: estudo da estabilidade oxidativa de blendas de biodiesel de soja, crambe, babaçu e gordura suína.** Orientador: Prof. Dr. Reinaldo Aparecido Bariccatti. Coorientador: Prof. Dr. Cleber Antônio Lindino.

No Brasil, o biodiesel é obtido principalmente a partir do óleo de soja pelo processo de transesterificação alcalina na presença de metanol. Entretanto, sendo um biodiesel de primeira geração, pode competir com a geração de alimentos. O óleo de soja contém um elevado percentual de ésteres de ácidos graxos com alto grau de insaturação, que podem facilitar o processo de oxidação do biocombustível, comprometendo seu armazenamento. Dessa forma, é necessário realizar estudos que proponham alternativas para aumentar a estabilidade oxidativa do biodiesel de soja, e que sejam economicamente viáveis. Neste contexto, a constituição de blendas entre o biodiesel de soja e outros tipos de biodieseis (de primeira e segunda geração), apresenta-se como uma alternativa promissora. Devido à presença de uma quantidade significativa de ácidos graxos com ligações duplas, a estabilidade oxidativa foi encontrada como motivo de preocupação significativa quando o biodiesel é armazenado durante um período prolongado de tempo. Degradação por oxidação produz produtos que podem comprometer as propriedades do combustível, prejudicar a sua qualidade e o seu desempenho quando utilizado em motores. Diante dessa problemática, o presente trabalho teve como objetivo avaliar a estabilidade oxidativa de blendas de biodiesel de soja, crambe, babaçu e resíduo de gordura suína, aplicando um planejamento fatorial  $2^3$  e metodologia de superfície de resposta. Os testes foram efetuados utilizando o Rancimat 873, em concordância com a norma oficial de determinação da estabilidade oxidativa em teste acelerado. Os resultados obtidos nesse estudo mostraram um aumento significativo no período de indução do biodiesel de soja com a adição de biodiesel de crambe, para o planejamento fatorial  $2^3$ .

**PALAVRAS-CHAVE:** Biodiesel, óleo de soja, óleo de crambe, óleo de babaçu, resíduo de gordura suína, estabilidade oxidativa, período de indução.

## ABSTRACT

NADALETI, Willian C., M.Sc., State University of West Paraná, February of 2014. **Factorial design: study of oxidative stability of blends of biodiesel from soybean, crambe, babassu and pork fat.** Adviser: Prof. Dr. Reinaldo Aparecido Bariccatti. Co-adviser: Prof. Dr. Cleber Antônio Lindino.

In Brazil, biodiesel is obtained mainly from soybean oil by alkaline transesterification process in the presence of methanol. However, being a first generation biodiesel, it may compete with the generation of foods. Soybean oil contains a high percentage of esters of fatty acids with a high degree of unsaturation, which can facilitate the oxidation process of biofuel compromising its storage. Thus, it is necessary to conduct studies that propose alternatives to increase the oxidative stability of biodiesel from soybeans and economically viable. In this context, the establishment of blends between biodiesel of soy and other types of biodiesels (first and second generation), presents itself as a promising alternative. Due to the presence of significant amount of fatty acids with double bonds, oxidative stability has been found to be of significant concern when the biodiesel is stored over an extended period of time. Degradation by oxidation yields oxidation products that may compromise fuel properties, impair fuel quality and engine performance. Faced with this problem, this work aimed at evaluating the oxidative stability of biodiesel blends from soybean, crambe, babassu and waste of swine fat by applying a  $2^3$  factorial design and response surface methodology. The tests were carried out using the Rancimat 873, according to the official determination of the oxidative stability in accelerated testing. The results of this study showed significant increase in the induction period of soybean biodiesel by adding crambe biodiesel, to  $2^3$  factorial design.

**KEY-WORDS:** Biodiesel, soybean, crambe, babassu, pork fat residue, oxidative stability, induction period.

## 1. INTRODUÇÃO

Nos dias atuais é amplamente aceito que a utilização intensa de combustíveis fósseis como fonte primária de energia configura-se como insustentável, por sua iminente escassez e a contribuição destes combustíveis à poluição ambiental (KHAN *et al.*, 2009). Em 2011, as emissões de CO<sub>2</sub> no Brasil atingiram 395,8 MtCO<sub>2</sub>-eq, onde o setor de transportes respondeu por 48,5% desse total, seguido pelo setor industrial, com 24,9% (MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA - MME, 2012). Tais combustíveis, portanto, precisam ser substituídos por fontes de energia renováveis e limpas a fim de reduzir as emissões de gases de efeito estufa e de dióxido de carbono (AMIN, 2009).

Segundo dados do MME (2012), a predominância dos combustíveis de origem fóssil na matriz energética brasileira é ainda significativa e a repartição da oferta interna de energia no ano base de 2011 apontou 55,9% de participação de energias não renováveis, contra 44,1% de energias renováveis. Contudo, a adoção de modelos de desenvolvimento energético, voltados para o uso da biomassa vem sendo amplamente explorada no país. Exemplos disso são o Programa Nacional do Álcool (ProÁlcool), lançado em 1975 e o atual Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB), que apresentaram-se como duas políticas energéticas de sucesso. Somente em 2009, o investimento nacional em energia renovável foi de cerca de US\$ 7,4 bilhões (CARBON DISCLOSURE PROJECT, 2009). O governo vem incentivando a produção de energia elétrica por meio de outras fontes, como a eólica, solar, biomassa e resíduos sólidos urbanos (RSU), este último, um potencial gerador de biogás (EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA - EPE, 2011). Aliado a esse fator, o Plano Nacional de Energia 2030 considera a possibilidade de instalação de 1.300 MW nos próximos 25 anos de termoelétricas usando RSU (EPE, 2007).

Nesse cenário, os biocombustíveis na matriz nacional são fontes que elevam o país como um dos maiores produtores do mundo, assim como a energia hidrelétrica. Todavia, do ponto de vista da sustentabilidade, muito embora as usinas hidrelétricas de pequeno porte sejam denominadas sustentáveis, os impactos ambientais negativos ocasionados pelas usinas maiores - como a grande maioria das brasileiras - dificultam sua caracterização como fontes de fato renováveis (COLEMAN, 2012). Ainda, no caso das hidrelétricas, o Brasil fica vulnerável a secas

prolongadas, conforme foi observado nos anos 2001 e 2002, quando se considerou duradouras interrupções de energia. Daí novamente a relevância e necessidade de pesquisas no campo dos biocombustíveis.

Um desses biocombustíveis, o biodiesel, constitui-se por uma mistura de alquil ésteres de ácidos graxos que podem ser obtidos a partir de óleos vegetais ou gorduras animais, sobretudo através de reações de transesterificação (YUSUF, KAMARUDIN, YAAKUB, 2011). Hoje no Brasil o biodiesel é obtido principalmente a partir do óleo de soja. Suas sementes apresentam conteúdo de óleo que varia de 18 a 21% (Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento - MAPA, 2010). Entretanto, sendo um biodiesel de primeira geração, compete pela geração de alimentos. Além disso, a soja apresenta uma significativa quantidade de ácidos graxos com alto grau de insaturação, em particular, oleico (C18:1), linoleico (C18:2), e linolênico (C18:3), ácidos que são susceptíveis ao desenvolvimento de oxidação no biocombustível, dificultando seu armazenamento (SANTOS *et al.*, 2011).

Devido à presença de uma quantidade significativa de ácidos graxos com ligações duplas, a estabilidade oxidativa apresenta-se como motivo de preocupação significativa quando o biodiesel é armazenado durante um período prolongado de tempo (JAIN E SHARMA, 2010b). A degradação por oxidação gera produtos que podem comprometer as propriedades do combustível, prejudicar a sua qualidade e o seu desempenho quando utilizado em motores. Assim, a estabilidade à oxidação é uma questão importante em que a pesquisa na área de biodiesel deve abordar (HOEKMANA *et al.*, 2012). O processo de degradação oxidativa do biodiesel depende da natureza dos ácidos graxos utilizados na sua produção, bem como seu grau de insaturação, umidade, temperatura e luz (FERRARI e SOUZA, 2009).

Assim, o desenvolvimento de estudos que possam trazer alternativas e propor blends de biodieseis de primeira e segunda geração pode apresentar-se economicamente viável, além de estabelecer misturas que venham a aumentar a estabilidade oxidativa do biodiesel de soja.

Com relação às matérias primas utilizadas neste estudo, além do óleo de soja, empregou-se óleo de crambe e óleo de babaçu, bem como resíduos de gordura suína. O crambe (*Crambe abyssinica*) é uma oleaginosa com origem no Mediterrâneo. Sendo considerada como cultura de inverno, é altamente resistente à seca e matéria-prima alternativa para a produção de biodiesel (SILVA, LAVAGNOLLI, NOLLA, 2011). Possui, em média, 56 % de ácido erúico em sua

composição (PITOL, BROCH, ROSCOE, 2010). Já o óleo extraído das amêndoas de babaçu (*Attalea speciosa*) é constituído por ácidos graxos saturados e insaturados, principalmente o ácido láurico que possui cadeias carbônicas curtas, permitindo uma interação mais efetiva com o agente transesterificante, de modo que se obtém um biodiesel com excelentes características físico-químicas (LIMA, SILVA, SILVA, 2007). Além disso, esta planta produz aproximadamente 120 kg de óleo/ha (PARENTE, 2003). O rejeito de gordura suína, por sua vez, é um material muitas vezes descartado no processo produtivo, ou reprocessado para compor ração animal (LEFFERTS, KUCHARSKI, MCKENZIE, 2007). Resíduos de linhas de produção são destinados à graxaria, onde, através de um processo de cozimento e prensagem destes, obtém-se uma gordura característica. Este resíduo mostrou-se como uma alternativa ao ser empregado na obtenção de biodiesel nesse estudo, apresentando um período de indução (PI) relativamente alto.

A respeito do tratamento estatístico, delineamentos de experimentos são uma base de conhecimento fundamentada em estatística e outras disciplinas científicas, que visam atingir a excelência de um produto, otimizando sistemas e processos, acelerando o ciclo de desenvolvimento, reduzindo os custos e solucionando problemas de fabricação. Dentre os diversos tipos de delineamentos destaca-se o de misturas, que tem sido utilizado com o objetivo de desenvolver novos produtos (MARCHI *et al.*, 2010).

Diante do exposto, este trabalho teve como objetivo avaliar a estabilidade oxidativa baseada no período de indução de blendas de biodiesel de óleo de soja, gordura suína, óleo de crambe e óleo de babaçu utilizando um planejamento fatorial  $2^3$ , visando aumentar a estabilidade oxidativa do biodiesel de soja, que apresenta o período de indução mais baixo dentre as outras matérias primas empregadas nesse estudo. Além disso, buscou-se com as blendas avaliar o emprego de outros biodieseis misturados ao biodiesel de soja, como forma de diminuir a utilização de biocombustíveis de primeira geração, aumentando a aplicabilidade de biodieseis de segunda geração. Os testes foram efetuados utilizando o Rancimat 873, em concordância com a norma oficial de determinação da estabilidade oxidativa em teste acelerado.

## 2. REVISÃO DE LITERATURA

São apresentados, a seguir, resumos de trabalhos realizados ao longo dos anos, do assunto em estudo, ilustrando o desenvolvimento das pesquisas na área e o cenário atual. O foco da pesquisa, avaliação da estabilidade termo - oxidativa está apresentado com maiores detalhes.

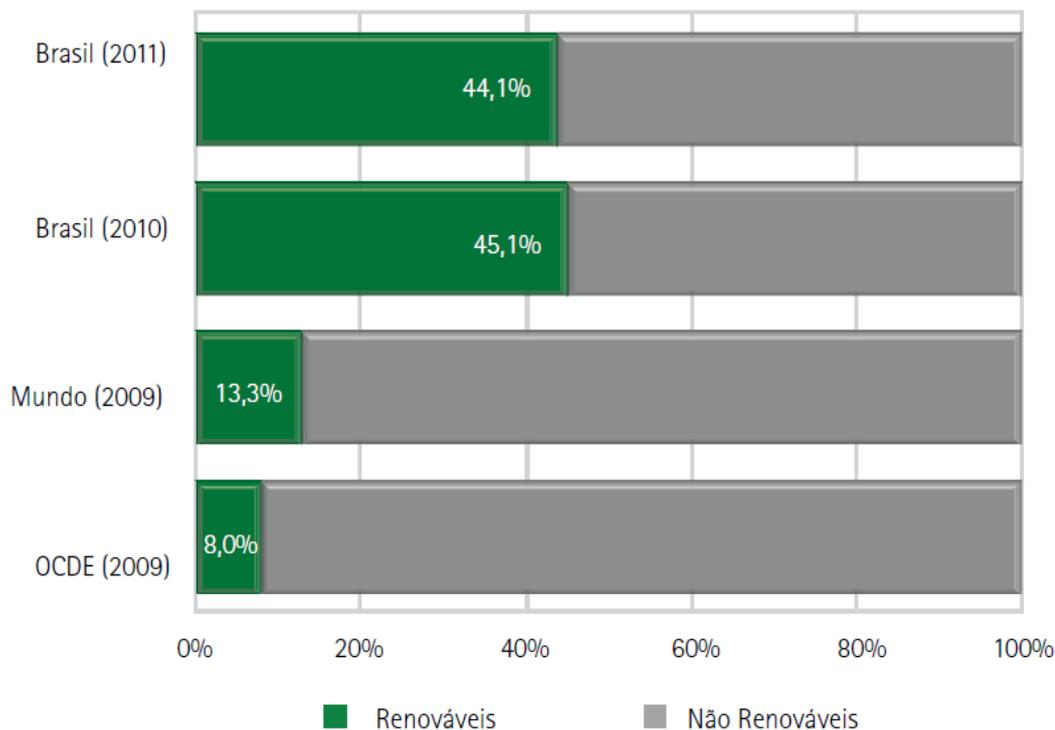
### 2.1 MERCADO DOS BIOCOMBUSTÍVEIS

De acordo com a Organization for Economic Cooperation and Development/Food Agriculture Organization of the United Nations - OECD/FAO (2007), os biocombustíveis são definidos como “os combustíveis sólidos, líquidos ou gasosos provenientes da biomassa, que estão sendo utilizados descritivamente como substitutos dos combustíveis fósseis para os transportes”. Os mais relevantes são: o etanol, produzido da cana-de-açúcar, milho e outros cereais, que pode ser utilizado como aditivo em mistura com o petróleo (etanol anidro), ou como substituto da gasolina (etanol hidratado), e o biodiesel, cuja produção provém de óleos vegetais, de resíduos gordurosos ou de gorduras animais, de forma que pode ser misturado ou utilizado como substituto do diesel convencional.

O mercado para produtos da agroenergia é bastante amplo, encontra-se em expansão e possui um potencial muito vasto. A principal força propulsora do crescimento da demanda por agroenergia, em curto prazo, será a pressão social pela substituição dos combustíveis fósseis. Considera-se que a concentração de CO<sub>2</sub> atmosférico teve um aumento de 31% nos últimos dois séculos, atingindo, dessa forma, o nível mais alto observado nos últimos 20 milhões de anos. Ainda, esses valores tendem a aumentar continuamente se as fontes emissoras de gases de efeito estufa não forem substituídas ou controladas, como a queima de combustíveis fósseis e a produção de cimento, responsáveis pela produção de aproximadamente 75% destes gases (GAZZONI, 2006).

A despeito de o Brasil ser, inquestionavelmente, um exemplo mundial na implementação de programas de biocombustíveis, buscado soluções com a finalidade de aliar o crescimento econômico com medidas que, direta e indiretamente, são favoráveis ao clima, ainda há muito a se fazer. Na **Figura 1** apresenta-se a posição do Brasil no campo das energias renováveis frente ao

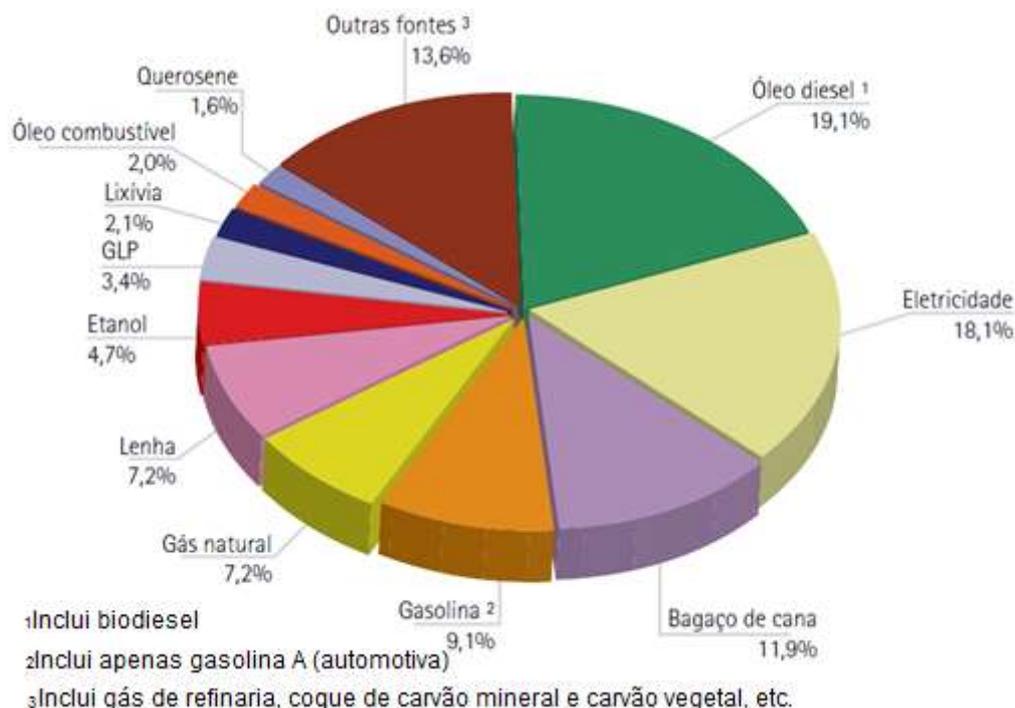
mundo e à Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico – OCDE, um órgão internacional e intergovernamental que reúne os países mais industrializados e também alguns emergentes como México, Chile e Turquia:



**Figura 1** - Cenário das energias renováveis no Brasil e no mundo.  
Fonte: MME (2012).

Ainda por meio da OCDE, os representantes se reúnem para trocar informações e alinhar políticas com o objetivo de potencializar seu crescimento econômico e colaborar com o desenvolvimento de todos os demais países membros. Por meio da **Figura 1**, observa-se a vantagem do Brasil frente aos outros países quanto a políticas que envolvem a utilização de fontes de energias renováveis mesmo comparando em diferentes anos.

Na **Figura 2** apresenta-se o consumo final de energia por tipo de fonte, no Brasil:



**Figura 2** - Consumo final de energia por tipo de fonte no Brasil.  
 Fonte: MME (2012).

De acordo com informações do Plano Nacional de Agroenergia, realizado pelo MAPA, a demanda projetada de energia em todo mundo cresce 1,7% ao ano. Dessa forma, acredita-se que entre 2000 e 2030, o consumo mundial será de 15,3 bilhões de Toneladas Equivalentes de Petróleo (TEP) ano<sup>-1</sup>. Muito provavelmente, os combustíveis fósseis responderão por 90% do aumento projetado na demanda mundial, caso não sejam implantadas alterações na matriz energética atual. Na **Tabela 1** apresenta-se o consumo final de energia por fonte no Brasil para os anos de 2010 e 2011, bem como a porcentagem de aumento ou diminuição em relação aos dois anos:

**Tabela 1** - Consumo final de energia por tipo de fonte no Brasil para os anos de 2010 e 2011

<b>Fonte</b>	<b>2011</b>	<b>2010</b>	<b>Δ%11/10</b>
Óleo Diesel	43.745	41.350	5.8
Eletricidade	41.394	39.964	3.6
Bagaço de Cana	27.313	30.066	-9.2
Gasolina	20.815	17.525	18.8
Gás Natural	16.397	15.435	6.2
Lenha	16.366	17.062	-4.0
Etanol	10.735	12.041	-10.8
GLP	7.885	7.701	2.4
Lixivia	4.721	4.711	0.2
Óleo Combustível	4.605	4.939	-6.8
Querosene	3.564	3.195	11.6
Outras Fontes	31.119	29.534	5.4
<b>Total</b>	<b>228.659</b>	<b>223.359</b>	<b>2.4</b>

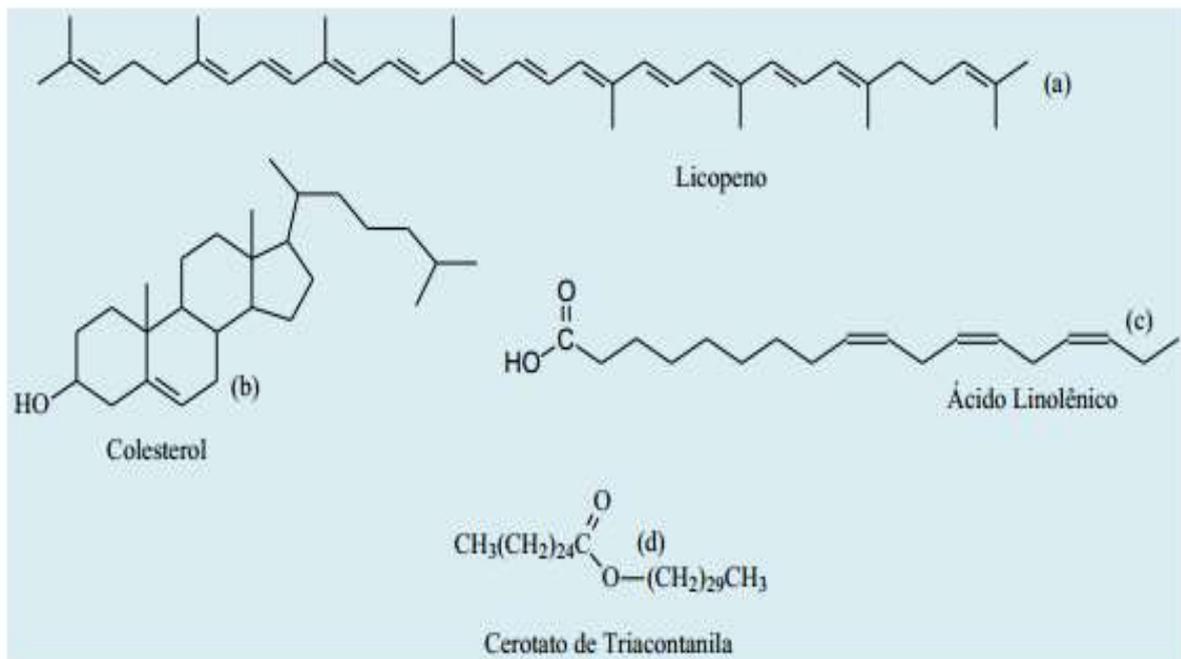
Fonte: MME (2012). Unidade: 10<sup>3</sup> tonelada equivalente de petróleo - TEP.

## 2.2 LIPÍDEOS – CONCEITOS

Os lipídeos são biomoléculas compostas por carbono (C), hidrogênio (H) e oxigênio (O), fisicamente caracterizadas por serem insolúveis em água e solúveis em solventes orgânicos (AMABIS e MARTHO, 2004), como a benzina, éter, clorofórmio e acetona. A família de compostos designados por lipídios é muito vasta. Cada grama de lipídio armazena 9 quilocalorias de energia, enquanto cada grama de glicídio ou proteína armazena somente 4 quilocalorias (AMABIS e MARTHO, 2004). Os exemplos mais conhecidos de lipídeos são os ácidos graxos e seus derivados, esteróis, ceras e carotenoides. Esses compostos tem em comum a presença de cadeias orgânicas com um elevado número de carbonos, conferindo-lhes o caráter hidrofóbico, podendo apresentar apenas átomos de carbono e hidrogênio ou, ainda, grupos funcionais com heteroátomos, como alcoóis, fenóis, ácidos carboxílicos, ésteres, entre outros (FAHY *et al.*, 2005).

Entre os lipídeos, o grupo conhecido como óleos e gorduras e seus derivados teve uma importância singular na história da humanidade. Este grupo se caracteriza por ter como principais componentes ácidos graxos e seus derivados. Essas substâncias estão entre os primeiros insumos naturais que o homem utilizou com fins não alimentares. Exemplo disso foi a civilização egípcia, onde, até o Século XIX, os óleos e gorduras eram uma das principais fontes de combustíveis líquidos empregadas em sistemas de iluminação, tais como as lamparinas, utilizados como lubrificantes para engrenagens mecânicas ou ainda, na produção de sabões e tintas (MELLO e SUAREZ, 2012).

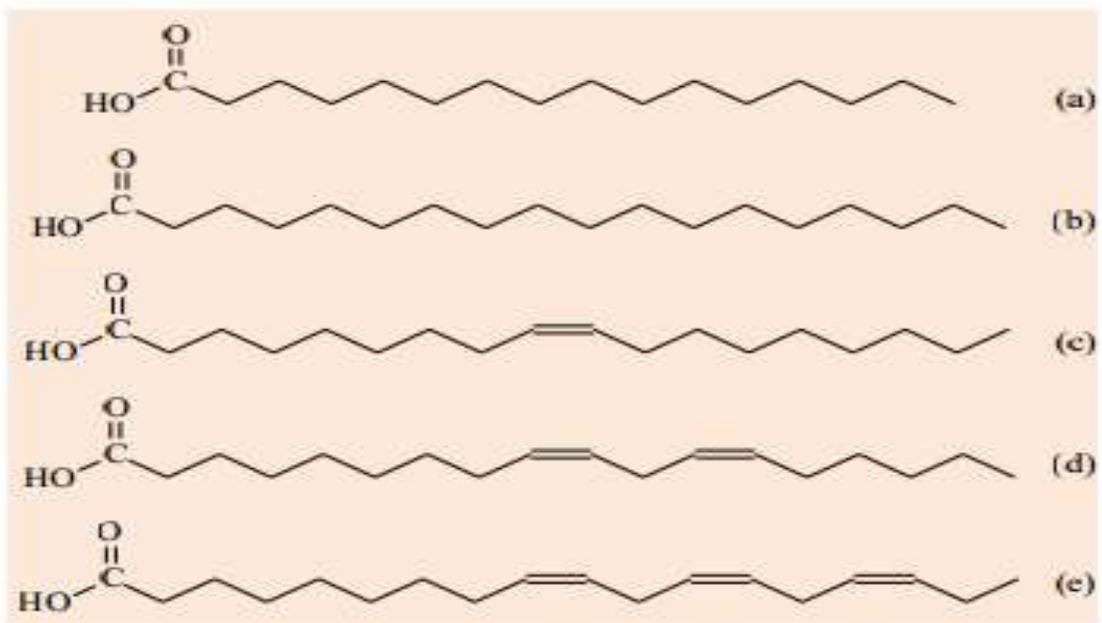
Com o crescimento da consciência do grande impacto advindo do uso indiscriminado de derivados de petróleo, bem como frente ao declínio das reservas internacionais desse recurso mineral que provocou uma alta sem precedentes no seu preço, os óleos e gorduras elevaram-se como matérias primas importantes para a indústria no final do Século XX. Dessa forma, conhecer estes insumos e os processos de transformação nos quais são usados como matéria prima é atualmente de importância estratégica para diversos setores industriais. Na **Figura 3** ilustram-se alguns exemplos de compostos da classe dos lipídeos:



**Figura 3** - Alguns exemplos de compostos da classe dos lipídeos: (a) carotenoide; (b) esterol; (c) ácido graxo; e (d) cera.  
Fonte: Ramalho e Suarez (2013).

### 2.2.1 Óleos e gorduras

Os óleos e gorduras são definidos como substâncias hidrofóbicas de origem animal, vegetal ou microbiana, formadas prioritariamente pela esterificação do glicerol com ácidos graxos (ácidos carboxílicos de cadeia longa), sendo comumente chamadas de triacilglicerídeos. Os óleos apresentam-se líquidos. As gorduras, por sua vez, são sólidas em temperatura ambiente. Esta diferença física está relacionada à proporção das cadeias de ácidos graxos presentes nas moléculas de triacilglicerídeos. Os óleos tem em sua composição principalmente ácidos graxos insaturados, enquanto as gorduras constituem-se, na sua maioria, por ácidos graxos saturados (MORETTO e FETT, 1998). Na **Figura 4** apresentam-se os principais ácidos graxos saturados e insaturados existentes na natureza, os quais estão presentes na maioria dos óleos e gorduras:



**Figura 4** - Principais ácidos graxos presentes em óleos e gorduras: (i) saturados (a, palmítico com 16 carbonos; b, esteárico com 18 carbonos); (ii) insaturados com 18 carbonos (c, oleico com uma ligação dupla; d, linoleico com duas ligações duplas; e, linolênico com 3 ligações duplas).

Fonte: Ramalho e Suarez (2013).

Os ácidos graxos diferem entre si basicamente pelo comprimento da cadeia carbônica e pelo número e localização das insaturações, frequentemente assumindo configuração do tipo cis. A configuração cis da ligação dupla confere à cadeia do

ácido graxo uma rigidez estrutural que influencia na sua organização molecular, com a redução de suas forças intermoleculares atrativas. Devido a isso, os ácidos graxos insaturados possuem pontos de fusão inferiores que os observados para os seus análogos saturados (BRUICE, 2006). A **Tabela 2** traz alguns dos principais ácidos graxos saturados e insaturados, o número de átomos de carbono, bem como sua estrutura química e o nome comum:

**Tabela 2** - Ácidos graxos saturados e insaturados

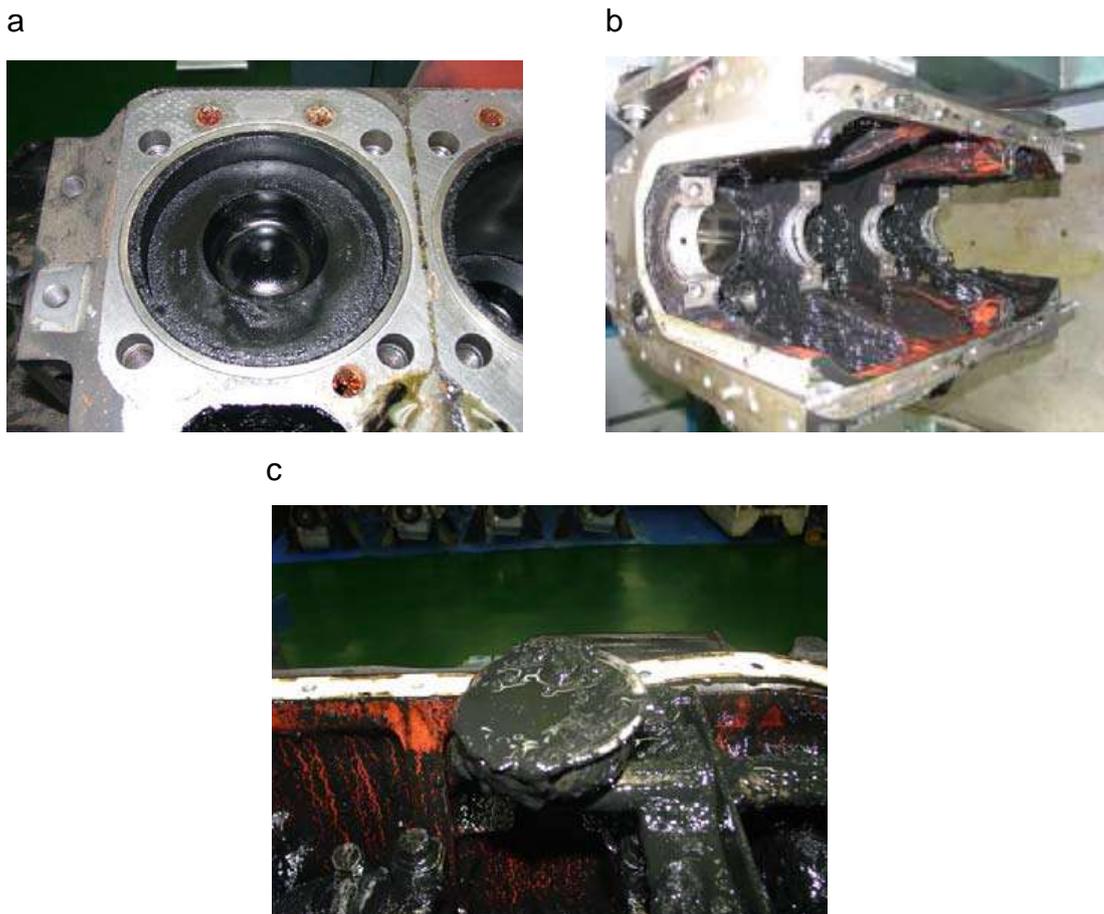
Átomos de Carbono	Estrutura	Nome comum
<b>Ácidos Graxos Saturados</b>		
12	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$	Láurico
14	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$	Mirístico
16	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$	Palmítico
18	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$	Estearico
20	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{COOH}$	Araquídico
24	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{22}\text{COOH}$	Linocérico
<b>Ácidos Graxos Insaturados</b>		
16	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	Palmitoléico
18	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	Oléico
18	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}_9\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	Linoléico
18	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	Linolênico
20	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$	Araquidônico

Fonte: Adaptado de ESALQ – USP (2013).

### 2.3 PRODUÇÃO NACIONAL DE BIODIESEL

O Brasil apresenta condições naturais particularmente favoráveis para o cultivo de oleaginosas. A evolução da área plantada com oleaginosas no Brasil vem aumentando gradativamente. No Brasil, a proposta de utilização de óleos vegetais como fonte energética, surgiu em 1975 com a origem do PROÓLEO – Plano de Produção de Óleos Vegetais para Fins Energéticos. O objetivo do PROÓLEO era gerar um excedente de produção de óleo vegetal, de forma a tornar seus custos de produção competitivos com os do petróleo. Inicialmente, previu-se uma mistura de

30% de óleo vegetal ao óleo diesel, com perspectiva de substituir integralmente em longo prazo (PACHECO, 2009). Entre 2003 e 2004 eram comuns em feiras agrícolas demonstrações de tratores sendo abastecidos com óleo vegetal bruto, além de inúmeros agricultores efetuando essa prática em suas propriedades. Desde então, muitos produtores, por desinformação, ao confundirem biodiesel com óleo vegetal bruto, ou por uma falsa ideia de economia (custo do litro de diesel x custo do litro de óleo vegetal), passaram a utilizar cada vez mais em suas máquinas agrícolas diferentes tipos de óleos vegetais puros ou misturados ao diesel. Infelizmente, essas experiências contrariam a maioria das citações encontradas sobre o uso de óleo vegetal *in natura* para alimentar motores ciclo diesel. Entre os principais problemas observados na **Figura 5**, estão: carbonização na cabeça do pistão, incrustações no virabrequim, acúmulo de borra no interior do motor, entre outros (MAZZIERO e CORREA, 2005).



**Figura 5** - Problemas em motores devido ao uso de óleo vegetal bruto. a) Carbonização na cabeça do pistão; b) incrustações no virabrequim; c) acúmulo de borra no interior do motor.

No Brasil, experiências com grupos geradores de energia elétrica, particularmente na região amazônica (GARCIA, GOMES, COSTA, 1997; SOARES, VIEIRA, NASCIMENTO, 2000; TORRES, 2000; PIMENTEL e BELCHIOR, 2002), apresentam possibilidades de uso do óleo vegetal bruto. Ainda assim, não descartam os problemas de operação, que exigem maior frequência na manutenção, alterações de projeto no motor e controle de alguns parâmetros de qualidade do óleo vegetal. Devido a estes problemas, buscou-se uma forma de tornar as características dos óleos vegetais mais próximas das do óleo diesel, resultando no biodiesel.

## 2.4 BIODIESEL

As pesquisas sobre combustíveis alternativos e renováveis são realizadas desde a década de 20. Entretanto, a partir dos anos 90 a sua produção em escala comercial começou a ser impulsionada com vistas principalmente ao desenvolvimento de um novo combustível competitivo com o petróleo (PARAIZO, 2005).

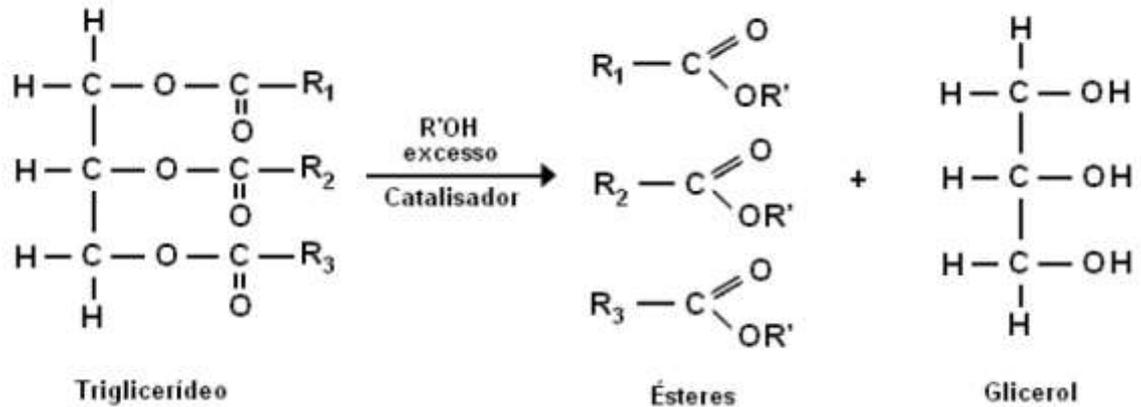
O artigo 4º da Lei nº 11.097 de 13 de janeiro de 2005, define biodiesel como um biocombustível derivado de biomassa renovável para ser utilizado em motores à combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento, para geração de outro tipo de energia que possa substituir, parcial ou totalmente, combustíveis de origem fóssil.

Por esta definição, não existe nenhuma restrição quanto à rota tecnológica, sendo possível utilizar como biodiesel os produtos obtidos pelos processos de transesterificação, esterificação e craqueamento (SUAREZ e MENEGHETTI, 2007).

De acordo com Lima (2004), quando comparado ao óleo diesel derivado de petróleo, o biodiesel pode reduzir em 78% as emissões de gás carbônico, considerando a reabsorção pelas plantas. Além disso, é capaz de reduzir em 90% as emissões de fumaça e, praticamente, elimina as emissões de óxido de enxofre.

Em relação à formação do biodiesel, é importante destacar que a transesterificação, também chamada de alcoolize, é a reação que ocorre entre um óleo ou gordura e um álcool em excesso para formar ésteres de ácidos graxos (biodiesel) e glicerol. Neste tipo de reação, catalisadores de caráter ácido ou básico

são usados para aumentar a taxa de reação (SINGH; SINGH, 2010). Na **Figura 6** é possível observar uma representação esquemática da reação:



**Figura 6** - Representação esquemática da reação de transesterificação.  
 Fonte: Rezende *et al.* (2005).

Existem vários processos para a produção de biodiesel, sendo os mais empregados a catálise ácida, catálise básica e a catálise enzimática. Dentre esses processos, a catálise básica é a mais utilizada a nível industrial, devido ao elevado rendimento em tempo reduzido. Na catálise, podem ser utilizados catalisadores adequados para facilitar a transesterificação. Dentre os catalisadores, os do tipo heterogêneos são tidos como tecnologias limpas, pois podem ser reciclados, proporcionam pouco gasto de água no processo em que são empregados e a separação do biodiesel da glicerina é facilitada (GOMBOTZ *et al.*, 2012; SARMA, CHOUHAN, 2011). Atualmente muitas pesquisas tem sido feitas com relação à produção de biodiesel utilizando catalisadores heterogêneos. Hameed, Lai e Chin (2009b) produziram biodiesel a partir de óleo de dendê via catálise heterogênea, utilizando óxido de zinco (ZnO). Rahman, Olutoye e Hameed (2011) utilizando também óleo de dendê, produziram biodiesel com óxido de magnésio (MgO) como catalisador.

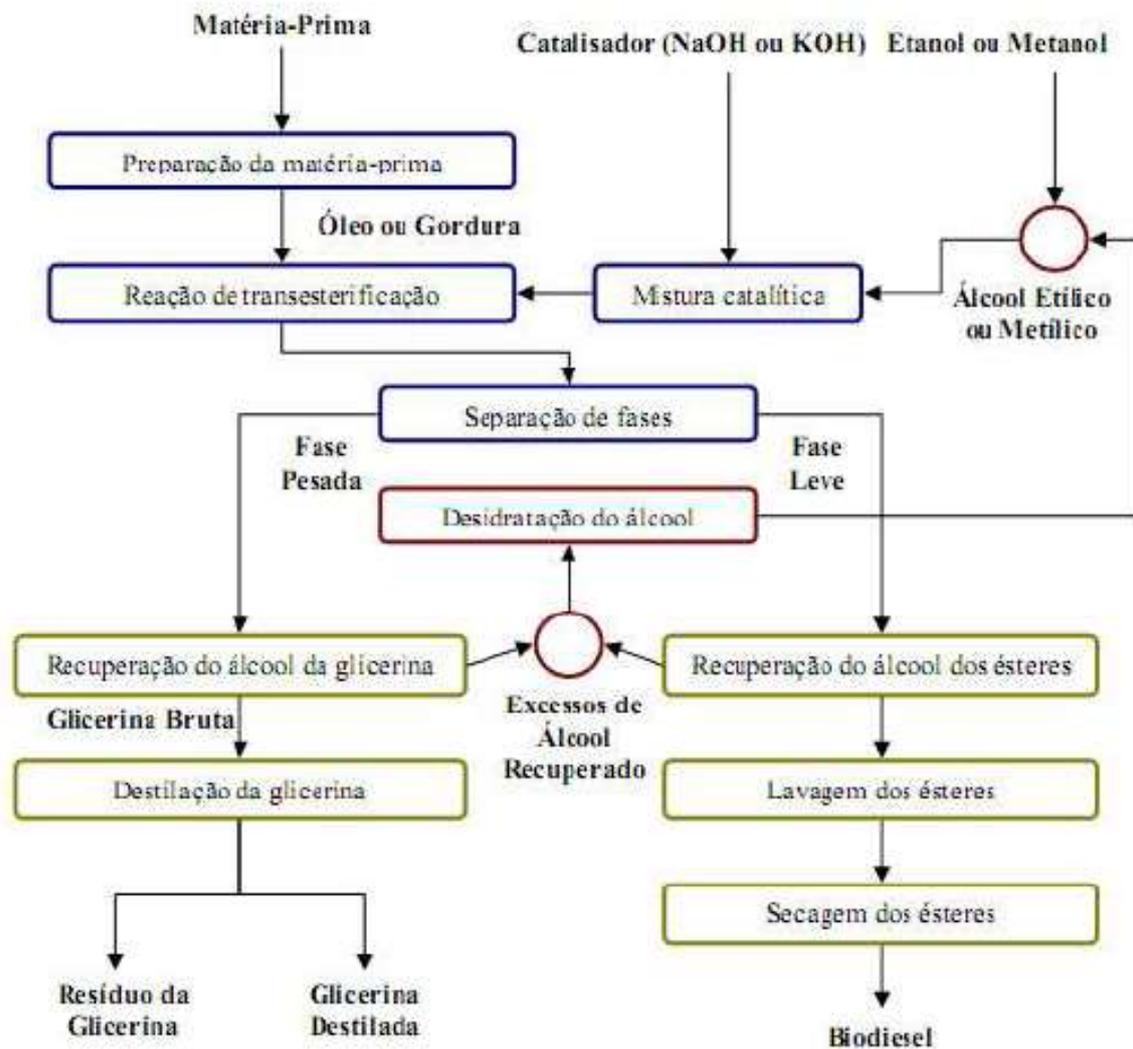
Com relação aos diversos óleos ou gorduras para a produção do biodiesel, como os preços dos óleos vegetais comestíveis são maiores que o preço do diesel do petróleo, os óleos residuais animais e crus, comestíveis ou não, têm sido mais empregados. No caso do uso de gordura animal há uma grande vantagem ambiental: evita-se a disposição inadequada de resíduos animais, que na maioria dos casos não recebem nenhum tipo de tratamento e acabam chegando aos rios e córregos provocando inúmeros problemas ao meio ambiente. Além disso, o biodiesel

de gorduras animais apresenta um índice de cetano maior que o biodiesel de óleos vegetais (MORAES, 2008; CUNHA, 2008).

Atualmente existem inúmeras pesquisas analisando a produção de biodiesel a partir de óleos das mais variadas plantas, como mamona (MOTHÉ *et al.*, 2005; RAMPIN, 2007), soja (ROSSET, 2011; DIB, 2010, TOMAZIN JUNIOR, 2008; COSTA, 2009; GAMBA, 2009), milho (ALMEIDA, 2007), girassol (FERRARI, SOUZA, 2009; NUNES *et al.*, 2009; YIN *et al.*, 2012; GANDOLFI, 2008), amendoim (OLIVEIRA, 2007), coco babaçu (NASCIMENTO, VASCONCELOS, AZEVEDO, 2009), pinhão manso (ZANETTE, 2010; ARAÚJO, SOUSA, 2008; MARTINS, FAVARETO, 2010), dendê (RAHMAN, OLUTOYE, HAMEED, 2011; HAMEED, LAI, CHIN, 2009a; ALAMU, WAHEED, JEKAYINFA, 2008) ou então com gorduras animais como sebo bovino (MORAES, 2008; MOURA, 2008), gordura de frango (GOMES, 2005; CANAKCI, ALPTEKIN, 2011) e gordura de peixe (GOMES, 2009). Existem alguns trabalhos como o de Cunha (2008) e o de Milli (2011) que exploram a produção de biodiesel a partir da mistura de gordura animal e óleo vegetal, o que possibilita um combustível de baixo custo e com melhor qualidade.

Com relação ao álcool utilizado, os mais empregados são o metanol e o etanol, devido as suas cadeias curtas. Apesar de o etanol poder ser gerado a partir de biomassa, sendo uma energia 100% renovável, há necessidade de adição de maior quantidade do que o metanol, devido a sua relação de massa com os triglicéridos ser maior, além de ser menos reativo (ZANETTE, 2010; SUPPALAKPANYA, RATANAWILAI, TONGURAI, 2010; RODRIGUES, 2007).

Para Parente (2003), o processo de produção de biodiesel envolve as etapas operacionais de preparação da matéria prima, reação de transesterificação, separação de fases, recuperação e desidratação do álcool, destilação da glicerina e purificação do biodiesel. Na **Figura 7** apresenta-se um fluxograma do processo de produção do biodiesel:



**Figura 7** - Processo de produção do biodiesel.  
Fonte: Gerpen *et al.* (2006).

## 2.5 ESPECIFICAÇÃO

No Brasil, o biodiesel é regulamentado pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - ANP. A determinação das características físico-químicas é feita conforme as normas nacionais da NBR e da ABNT, e das normas internacionais da ASTM, da ISO, e do Comitê Europeu de Normalização - CEN. Na **Tabela 3** apresentam-se as especificações do biodiesel B100, que é exigida para que o produto seja utilizado no mercado brasileiro, com os seus respectivos limites de contaminantes e os métodos que devem ser empregados no seu controle de qualidade:

**Tabela 3** - Especificações do biodiesel

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	Brasil	EU****	EUA****
Aspecto	---	Límpido e isento de impurezas	---	---
Massa específica*	kg/m <sup>3</sup>	850-900 a 20 °C	860-900 a 15 °C	---
Viscosidade cinemática a 40 °C *	mm <sup>2</sup> /s	3,0-6,0	3,5-5,0	1,9-6,0
Água e sedimentos, máx. *	% volume	---	---	0,05
Ponto de fulgor, mín.*	°C	100	120	130
Destilação; 90% vol. recuperados, máx.*	°C	---	---	360
Resíduo de carbono, máx.*	% massa	Em 100% da amostra 0,050	10% residual da destilação 0,3	Em 100% da amostra 0,05
Cinzas sulfatadas, máx.*	% massa	0,020	0,02	---
Enxofre total, máx.*	mg/kg	50	10	15
Corrosividade ao cobre, 3 h a 50 °C, máx.*	-	1	1	3
Número de cetanos ***	-	Anotar	51 (mín.)	47 (mín.)
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.*	°C	19**	Por região	---
Ponto de fluidez ( <i>pour point</i> - PP) *	°C	---	Por região	---
Ponto de nuvem ( <i>cloud point</i> - CP) *	°C	---	----	Anotar
Sódio + Potássio, máx.	mg/kg	5	5	---
Cálcio + Magnésio, máx.	mg/kg	5	5	---
Fósforo, máx	mg/kg	10	10	10
Contaminação total, máx.	mg/kg	24	24	---
Teor de éster, min.	% massa	96,5	96,5	---
Índice de acidez, máx.	Mg KOH/g	0,50	0,5	0,5
Glicerina livre, máx.	% massa	0,02	0,02	0,02
Glicerina total, máx.	% massa	0,25	0,25	0,24
Monoglicerídeos***	% massa	Anotar	0,8 (máx.)	---
Diglicerídeos***	% massa	Anotar	0,2 (máx.)	---

Continuação da **Tabela 3:**

<b>CARACTERÍSTICA</b>	<b>UNIDADE</b>	<b>Brasil</b>	<b>EU****</b>	<b>EUA****</b>
Triglicerídeos***	% massa	Anotar	0,2 (máx.)	---
Metanol ou Etanol, máx.	% massa	0,20	0,20	---
Índice de iodo***	g/100g	Anotar	120 (máx.)	---
Estabilidade à oxidação a 110 °C, mín	H	6	6	---
Água, máx.	mg/kg	500	500	500
Ácido linolênico	% massa	---	12 (máx.)	---
Metil ésteres com mais de 4 insaturações	% massa	---	1 (máx.)	---

Fonte: Adaptado de Lôbo, Ferreira e Cruz (2009).

\* Parâmetros típicos da normatização do diesel mineral.

\*\* O limite máximo de 19 °C é válido para as regiões Sul, Sudeste, Centro-Oeste e para o Estado da Bahia, devendo ser anotado para as demais regiões. O biodiesel poderá ser entregue com temperaturas superiores ao limite supramencionado, caso haja acordo entre as partes envolvidas. Os métodos de análise indicados não podem ser empregados para biodiesel oriundo apenas de mamona.

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

\*\*\*\* EU - União Europeia; EUA - Estados Unidos.

## 2.6 FATORES QUE INFLUENCIAM A REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO

Os principais fatores que influenciam a reação de transesterificação são: tipo de óleo, razão molar óleo: álcool, tipo de álcool, tipo de catalisador, tempo de reação e temperatura de reação.

### 2.6.1 Tipo de óleo

As propriedades do biodiesel variam de acordo com sua matéria prima, assim como os fatores que definem sua qualidade (BANNISTER, BOUNDS, HAWLEY, 2011; KNOTHE, 2005).

O biodiesel pode ser obtido a partir de diferentes óleos vegetais, gorduras animais e resíduos industriais e domésticos. Na área vegetal, as principais fontes de óleo são: soja, girassol, amendoim, colza, canola, palma (dendê), algodão e mamona. Na área animal, o sebo de boi, a gordura de frango e a gordura suína são

as principais fontes de óleo para produção do biodiesel. Dessa forma, as características da matéria prima utilizada, sejam essas de origem animal ou vegetal, terão influência direta na qualidade final do biocombustível obtido.

### 2.6.2 Razão molar óleo: álcool

Uma das mais importantes variáveis que afetam a conversão dos ésteres é a razão molar do álcool em relação ao triglicerídeo. A razão estequiométrica da transesterificação requer três moles de álcool por mol de triglicerídeo, obtendo três moles do éster e um mol de glicerol. Contudo, usualmente razões estequiométricas 6:1 ou 12:1 são utilizadas para deslocar o equilíbrio químico a fim de maximizar a produção de ésteres de ácidos graxos (CORDEIRO *et al.*, 2011).

A razão molar está fortemente associada com o tipo de catalisador utilizado. Uma reação de catálise ácida necessita de uma razão de 30:1 de butanol para óleo de soja, enquanto que a catálise alcalina requer uma razão bastante inferior de 6:1 para obter a mesma conversão em um mesmo período de tempo (FREEDMAN e GAGBY, 1989).

### 2.6.3 Tipo de álcool

Dentre os álcoois comumente utilizados, destaca-se o metanol e o etanol. O metanol é obtido de gás natural ou extraído do petróleo, sendo assim não renovável. O etanol é um álcool considerado 100% verde, mas a produção dos ésteres etílicos é um pouco mais complexa que a dos ésteres metílicos, exigindo maiores quantidades de álcool, mais etapas e uso de equipamentos tais como centrífugas específicas e otimizadas para uma boa separação da glicerina dos ésteres. Algumas vantagens e desvantagens do uso de metanol e etanol na transesterificação de óleos e gorduras são apresentadas na **Tabela 4**:

**Tabela 4** - Vantagens e desvantagens do uso de metanol e etanol na transesterificação de óleos e gorduras

<b>Vantagens</b>	<b>Desvantagens</b>
<p><b>Metanol</b></p> <p>Requer quantidades menores</p> <p>Melhor purificação dos ésteres metílicos</p> <p>Melhor recuperação de excessos residuais do álcool por destilação</p>	<p>Proveniente de gás natural ou petróleo</p> <p>Mais tóxico que o etanol</p>
<p><b>Etanol</b></p> <p>Obtido da biomassa</p> <p>Maior oferta no Brasil</p> <p>Sua produção favorece integração social</p>	<p>Requer maior quantidade</p> <p>A produção dos ésteres exige maior número de etapas (complexidade)</p> <p>Difícil recuperação dos excessos residuais do álcool</p>

Fonte: Adaptado de Santos (2008).

#### 2.6.4 Catalisador

Outras variáveis a serem avaliadas para a reação de transesterificação são o tipo e a quantidade de catalisador. A catálise homogênea alcalina é a rota tecnológica predominante no meio industrial para a produção de biodiesel, devido a sua rapidez e facilidade que tornam esta opção economicamente viável (ZAGONEL e RAMOS, 2001).

Os catalisadores alcalinos são mais utilizados que os ácidos, porque as reações catalisadas por ácidos requerem maiores quantidades de álcool, tempo reacionais elevados e temperatura de aproximadamente 70 °C. Os catalisadores básicos mais usados são os hidróxidos de sódio e de potássio. A quantidade de catalisador adicionada é extremamente importante, pois dependendo da sua origem e do estado de conservação do óleo, boa parte da substância pode ser consumida por ácidos graxos livres desfavorecendo a transesterificação, com a formação de sabões.

Alguns estudos foram realizados utilizando catalisadores heterogêneos, tais como os complexos de estanho, chumbo e zinco na transesterificação de diversos óleos vegetais. Essas pesquisas concluíram que devido a fatores estéricos, a atividade catalítica foi mais efetiva em óleos vegetais constituídos em grande parte

por triacilglicerídeos de cadeia curta ou com elevado grau de insaturação (PETER *et al.*, 2002; ABREU *et al.*, 2004; BARBOSA *et al.*, 2005; SUAREZ *et al.*, 2007).

#### 2.6.5 Tempo de reação

O tempo de reação é outra variável importante, pois a transesterificação é um processo reversível e o equilíbrio reacional pode acontecer em tempos variáveis.

Em relação à influência desta variável, Bouaid *et al.* (2007) alcançaram 99.5% de rendimento de ésteres etílicos de ácidos graxos de óleo de girassol com baixo teor de ácido erúxico, empregando hidróxido de potássio com um tempo de reação de 60 minutos. Muitos autores não precisaram de mais do que uma hora de reação, quando utilizando catalisadores básicos. Já para catalisadores ácidos, o tempo médio de reação chega a 3 horas (DEMIRBAS, 2009).

#### 2.6.6 Temperatura de reação

Existem estudos para a reação de transesterificação a diferentes temperaturas. Vicente, Matinez e Aracil (2007) ao produzirem biodiesel a partir de óleo de girassol via rota metílica, empregando hidróxido de potássio como catalisador obtiveram 100% de rendimento a 25 °C e 20 minutos de reação. Antolín *et al.* (2001) alcançaram 96% de rendimento para o biodiesel de girassol a 70 °C, também por rota metílica utilizando hidróxido de potássio. Fator que evidencia que o aumento da temperatura de reação não garante total eficiência da transesterificação dos ácidos graxos. Faz-se importante destacar que temperaturas elevadas devem ser evitadas, de forma que o álcool presente no meio não evapore, comprometendo a reação de transesterificação.

### 2.7 MATÉRIAS PRIMAS

#### 2.7.1 Óleo de soja

A soja ocupa um lugar especial entre as plantas oleaginosas que crescem no Brasil. Esta leguminosa é cultivada em muitos estados do país e é responsável por 90% do total de óleos vegetais produzidos. Sua participação no mercado está

relacionada principalmente à exportação de sementes *in natura* e é uma importante fonte econômica para Brasil (PINTO *et al.*, 2005).

O óleo de soja, rico em ácidos graxos poli-insaturados, é amplamente utilizado para a fritura de alimentos. Contém em média 54% de ácido linoleico (C18:2) e 24% de ácido oléico (C18:1) em sua composição, como pode ser observado na **Tabela 5**:

**Tabela 5** - Perfil de ácidos graxos (% m/m) do óleo de soja

Ácido graxo	Sanibal e Filho (2004)	Neto <i>et al.</i> (2000)
C16:0 Ácido Palmítico	10.84	11.74
C18:0 Ácido Esteárico	3.22	1.99
C18:1 Ácido Oléico	22.60	25.65
C18:2 Ácido Linoleico	55.87	54.27
C18:3 Ácido Linolênico	6.1	4.29
C20:0 Ácido Behênico	0	0.2

### 2.7.2 Óleo de crambe

O crambe (*Crambe abyssinica*) é uma oleaginosa pertencente à família das crucíferas, originária da região de transição climática entre temperada e quente, com precipitação moderada, da Etiópia. Durante sua domesticação, foi adaptada às regiões secas e frias do Mediterrâneo. Acredita-se que tenha sido inicialmente pesquisado na Rússia, no início do século XX, sendo introduzido nos Estados Unidos na década de 40. Contudo, as pesquisas com essa oleaginosa foram intensificadas somente nos anos 80. O Reino Unido é o maior consumidor mundial de óleo de crambe, que é essencialmente utilizado para a extração de ácido erúico, empregado na indústria de polímeros e lubrificantes. Através da **Tabela 6**, observa-se que o óleo de crambe possui, em média, 56 % desse ácido em sua composição (PITOL, BROCH, ROSCOE, 2010):

**Tabela 6** - Perfil de ácidos graxos (% m/m) do óleo de crambe

Ácido graxo	Bondioli <i>et al.</i> (1996)	Pitol, Broch, Roscoe (2010)
C16:0 Ácido Palmítico	3.4	2.51
C18:0 Ácido Esteárico	1.1	1.12
C18:1 Ácido Oléico	17.8	18.36
C18:2 Ácido Linoléico	6.1	8.6
C18:3 Ácido Linolênico	2.8	4.35
C20:0 Ácido Araquídico	2.7	1.69
C20:1 Ácido Eicosenóico	67	3.79
C22:0 Ácido Behênico	3.7	2.14
C22:1 Ácido Erúcico	56.7	54.77
C24:0 Ácido Lignocérico	-	0.75
C24:1 Ácido Nervônico	-	1.42

### 2.7.3 Óleo de babaçu

No ano de 2006, 117.150 toneladas de amêndoas de babaçu (*Attalea speciosa*) foram coletadas no Brasil. O Estado do Maranhão concentrou 94,2 % da produção nacional. O maior produtor maranhense foi o município de Vargem Grande, com uma colheita de 6.499 toneladas, equivalente a 5,5 % da produção nacional (IBGE, 2006).

O óleo extraído das amêndoas de babaçu é constituído por ácidos graxos saturados e insaturados, principalmente o ácido láurico, que possui cadeias carbônicas curtas, permitindo uma interação mais efetiva com o agente transesterificante, de modo que se obtém um biodiesel com excelentes características físico-químicas (LIMA, SILVA, SILVA, 2007). Além disso, esta planta produz cerca de 120 kg de óleo/ha (PARENTE, 2003). Através da **Tabela 7**, pode-se verificar a composição do óleo extraído dessa planta:

**Tabela 7** - Composição química do óleo de babaçu

Ácidos graxos	Composição
C 8:0 Ácido cáprico	2.6 – 7.3
C 10:0 Ácido caprílico	1.2 – 7.6
C 12:0 Ácido láurico	40 – 55
C 14:0 Ácido mirístico	11 – 27
C 16:0 Ácido palmítico	5.2 – 11
C 18:0 Ácido Esteárico	1.8 – 7.4
C 18:1 Ácido Oleico	9.0 – 2.0
C 18:2 Ácido Linoléico	1.4 – 6.6

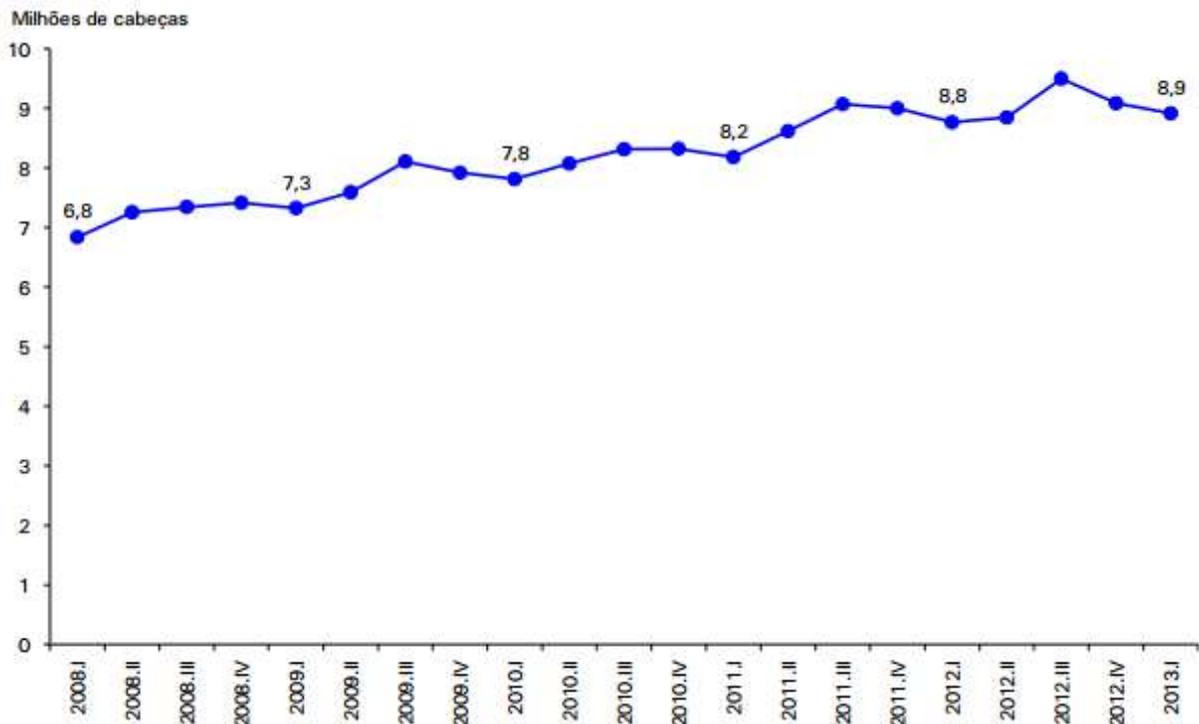
Fonte: BRASIL, Agência Nacional de Vigilância Sanitária - ANVISA (1999).

#### 2.7.4 Resíduo de gordura suína

A suinocultura possui papel de destaque no contexto nacional, com um grande número de produtores envolvidos, gerando um elevado volume de empregos diretos e indiretos. Além disso, apresenta alta capacidade de produzir proteína de qualidade, num reduzido espaço físico, em curto período de tempo, quando comparada a outras espécies animais.

Conforme informações da Associação Paranaense de Suinocultores (APS) a quantidade de suínos abatidos no Paraná foi superior à média nacional para o período de 2005 a 2008: enquanto no país o crescimento foi de 25,26%, o Estado do Paraná apresentou um aumento de 27,92% (APS, 2009).

No 1º trimestre de 2013 foram abatidas 8,912 milhões de cabeças de suínos, representando queda de 1,9% em relação ao trimestre imediatamente anterior e aumento de 1,7% na comparação com o mesmo período de 2012. A série histórica do abate trimestral de suínos a partir de 2008 (**Figura 8**) mostra que o abate desta espécie tem sido crescente no comparativo anual dos mesmos trimestres:



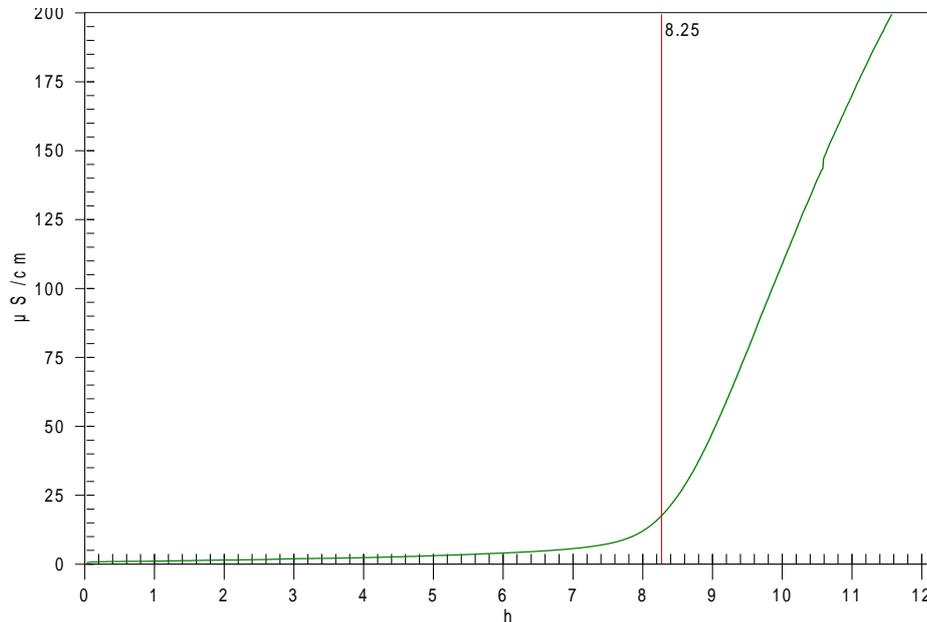
**Figura 8** - Evolução do abate de suínos por trimestre – Brasil. Trimestres 2008 a 2013.

Fonte: BRASIL, Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística - IBGE (2013). Diretoria de Pesquisas, Coordenação de Agropecuária, Pesquisa Trimestral do Abate de Animais, 2008.1-2013.1.

A Região Sul respondeu por 65,8% do abate nacional de suínos no 1º trimestre de 2013, seguida pelas Regiões Sudeste, Centro-Oeste, Nordeste e Norte. No comparativo entre os primeiros trimestres de 2012-2013, o destaque foi a Região Sudeste, a única a apresentar aumento (1,1%), graças ao incremento de 11,2% no abate de Minas Gerais. O Estado do Rio Grande do Sul também aumentou o abate de suínos em 8,8%; em contrapartida, Santa Catarina, que lidera o ranking nacional, registrou queda de 6,4% no número de cabeças abatidas, determinando variação negativa de 0,6% no abate para a Região Sul.

Durante o processo de abate, grandes quantidades de rejeitos suínos são geradas. Este material é muitas vezes descartado no processo produtivo, ou reprocessado para compor ração animal (LEFFERTS, KUCHARSKI, MCKENZIE, 2007). Resíduos de linhas de produção, entre outras sobras, são destinados à graxaria, onde, através de um processo de cozimento e prensagem dos resíduos, obtém-se uma gordura característica. O resíduo de gordura suína mostrou-se como uma alternativa ao ser empregado na obtenção de biodiesel nesse estudo, apresentando um período de indução, ou tempo necessário para que o grau de

oxidação do biocombustível aumente rapidamente, superior a 8 horas, sem adição de antioxidantes (**Figura 9**):



**Figura 9** – Período de indução do biodiesel de gordura suína.  
Fonte: autor (2013).

## 2.8 OXIDAÇÃO LIPÍDICA

A oxidação lipídica é responsável pelo desenvolvimento de sabores e odores desagradáveis tornando, nesses casos, os alimentos impróprios para consumo. Além disso, podem provocar diversas outras alterações que irão afetar não só a qualidade nutricional, devido à degradação de vitaminas lipossolúveis e de ácidos graxos essenciais, mas também a integridade e segurança dos alimentos, através da formação de compostos poliméricos potencialmente tóxicos (KUBOW, 1993; NAWAR, 1985; SILVA, BORGES, FERREIRA, 1999).

Os lipídios podem ser oxidados por diferentes caminhos, como segue abaixo:

### 2.8.1 Reações hidrolíticas

As reações hidrolíticas são catalisadas pelas enzimas lipase ou pela ação de calor e umidade, com formação de ácidos graxos livres (BARRERA - ARELLANO, 1993).

### 2.8.2 Oxidação enzimática

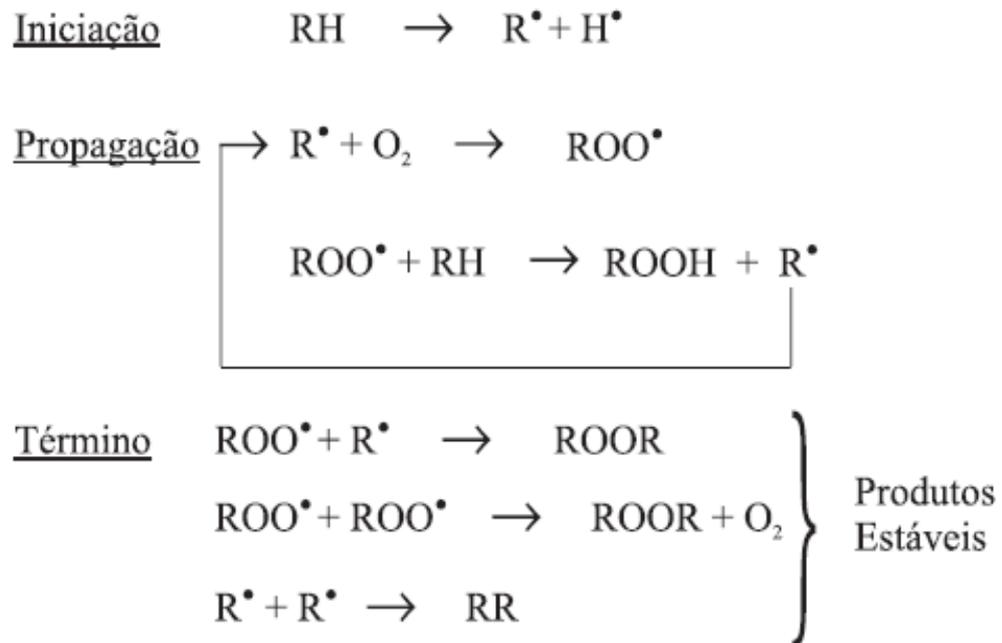
A oxidação via rota enzimática ocorre através da ação de enzimas lipoxigenases. Essas, por sua vez, atuam sobre os ácidos graxos poliinsaturados, catalisando a adição de oxigênio à cadeia hidrocarbonada poliinsaturada. Como resultado tem-se a formação de peróxidos e hidroperóxidos contendo duplas ligações conjugadas que podem envolver-se em diferentes reações degradativas (SILVA *et al.*, 1999; BARRERA - ARELLANO, 1993; HALLIWELL *et al.*, 1995).

### 2.8.3 Fotoxidação

Promovido essencialmente pela radiação UV, o mecanismo de fotoxidación de gorduras insaturadas ocorre na presença de fotossensibilizadores (clorofila, mioglobina, riboflavina e outros) que absorvem a energia luminosa de comprimento de onda na faixa do visível e a transferem para o oxigênio triplete ( $3O_2$ ), gerando o estado singlete ( $1O_2$ ) (BERGER e HAMILTON, 1995). O oxigênio singlete reage diretamente com as ligações duplas por adição, formando hidroperóxidos diferentes dos que se observam na ausência de luz e de sensibilizadores. Posteriormente, via degradação, originam aldeídos, álcoois e hidrocarbonetos (SILVA, BORGES, FERREIRA, 1999; JADHAV *et al.*, 1996).

### 2.8.4 Autoxidación

A autoxidación é o principal mecanismo de oxidação dos óleos e gorduras (BERGER e HAMILTON, 1995). Farmer *et al.* (1942) propuseram uma sequência de reações inter-relacionadas para explicar o processo de autoxidación dos lipídios demonstrada na **Figura 10**:



onde: RH - Ácido graxo insaturado;  $\text{R}^\bullet$  - Radical livre;  
 $\text{ROO}^\bullet$  - Radical peróxido e ROOH - Hidroperóxido

**Figura 10** - Processo de autoxidação de lipídios.  
 Fonte: Ramalho e Jorge (2006).

É possível observar através da **Figura 10** que a autoxidação dos lipídios está relacionada à reação do oxigênio com ácidos graxos insaturados e ocorre em três etapas:

- Iniciação – ocorre a formação dos radicais livres do ácido graxo devido à retirada de um hidrogênio do carbono alílico na molécula do ácido graxo, em condições favorecidas por luz e calor (TOLEDO, ESTEVES, HARTMANN, 1985).
- Propagação – os radicais livres que são prontamente susceptíveis ao ataque do oxigênio atmosférico, são convertidos em outros radicais, aparecendo os produtos primários de oxidação (TOLEDO, ESTEVES, HARTMANN, 1985).
- Término – dois radicais combinam-se, com a formação de produtos estáveis (produtos secundários de oxidação) obtidos por cisão e rearranjo dos peróxidos, epóxidos, compostos voláteis e não voláteis (SILVA, BORGES, FERREIRA, 1999; BERGER E HAMILTON, 1995).

## 2.9 ESTABILIDADE TERMO-OXIDATIVA

Por ser um combustível derivado de óleos vegetais e gorduras animais, o biodiesel também está sujeito a oxidação, principalmente quando armazenado por longos períodos de tempo e pela exposição ao calor e ao ar. A presença de traços de metais e peróxidos também favorece processos oxidativos do biocombustível e afeta sua qualidade.

Para o biodiesel, a estabilidade oxidativa depende principalmente das diferentes proporções de ácidos graxos saturados e insaturados presentes nos óleos e gorduras utilizados na transesterificação. Ácidos graxos saturados são mais estáveis que os insaturados. A presença de insaturações favorece processos oxidativos (KNOTHE, 2005; EYCHENNE, MOULOUGUI, GASET, 1998).

Para avaliar a estabilidade oxidativa do biodiesel são utilizados testes de oxidação acelerada. Entre eles, o método oficial é o do Rancimat e baseia-se na metodologia do ensaio acelerado proposto inicialmente por Hadorn e Zurcher (ANTONIASSI, 2001). A Norma Européia EN 14112 estabelece que a estabilidade oxidativa do biodiesel seja determinada pelo método do Rancimat a uma temperatura de 110 °C, com a exigência de um tempo mínimo de análise de 6 horas para o aparecimento dos produtos primários de oxidação. As técnicas de análises térmicas tais como termogravimetria, calorimetria exploratória diferencial e calorimetria exploratória diferencial pressurizada vêm sendo utilizadas em larga escala para estabelecer parâmetros de comparação em análises de oxidação de outras substâncias tais como lubrificantes sintéticos e óleos de aviação (SHARMA e STIPANOVIC, 2003).

Como o biodiesel pode ser obtido a partir de várias matrizes oleaginosas e gorduras animais, o conhecimento sobre a estabilidade oxidativa é importante para estabelecer condições adequadas de armazenamento e transporte para o produto, aumentando assim, sua vida útil.

### 2.9.1 Métodos baseados no aumento de condutividade elétrica

Em condições aceleradas de oxidação, é medido o período de indução, variável que define a estabilidade oxidativa (BANNISTER *et al.*, 2011; KNOTHE, 2005). O período de indução é definido como o tempo requerido para alcançar o

ponto em que o grau de oxidação aumenta abruptamente, expresso em horas, sendo um fator de grande importância na análise do biodiesel, uma vez que a estabilidade oxidativa relaciona-se com a capacidade do biodiesel de sofrer degradação perante a presença do oxigênio, água, calor, traços de metais, antioxidantes e peróxidos. A qualidade do biodiesel é afetada conforme o tempo de estocagem e as mesmas propriedades do biocombustível podem ser alteradas através da utilização de matérias primas de baixa qualidade, desfavorecendo o processo reativo além de gerar um biodiesel de má qualidade.

A norma EN14112 define o período de indução (PI) como o ponto de máximo da segunda derivada da função de condutividade  $\sigma(t)$  (**Equação 1**). Dado que o início da análise acontece no tempo  $t=0$ , temos:

$$PI = \frac{\max_{0 \leq t} d^2\sigma}{dt^2} \quad (1)$$

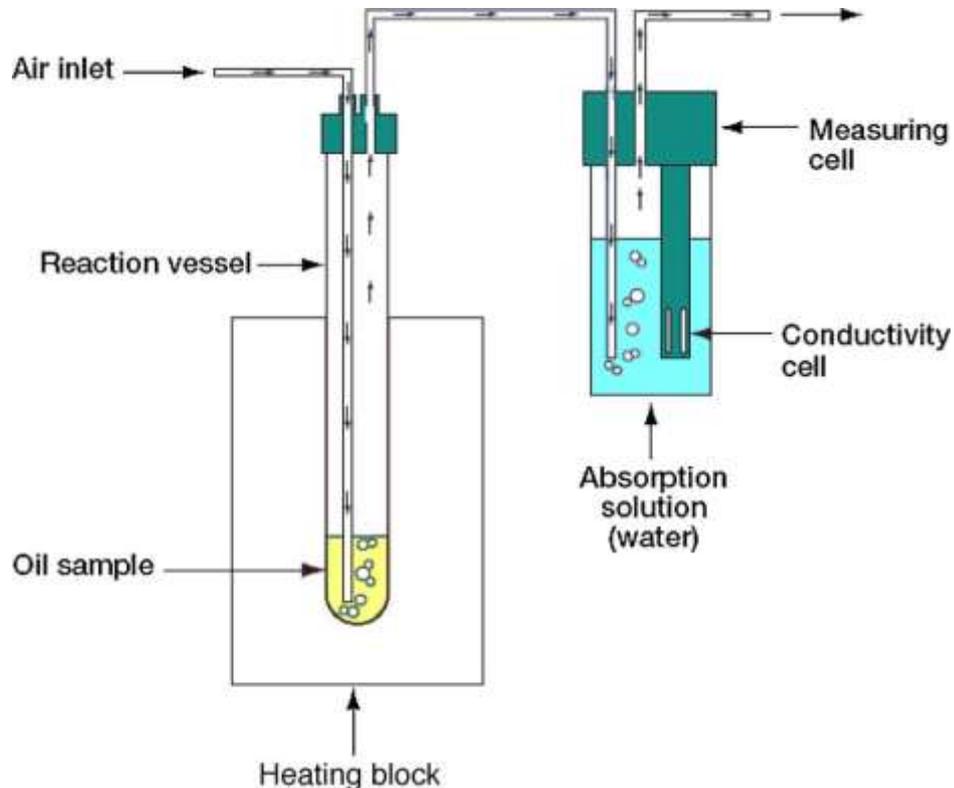
Tendo em vista que não há uma expressão analítica da condutividade, sua segunda derivada temporal deve ser calculada numericamente, em tempo real. Uma das formas mais simples de calcular a segunda derivada numericamente é apresentada na **Equação 2**:

$$\sigma'' = \frac{\sigma(t+h) - 2\sigma(t) + \sigma(t-h)}{h^2} \quad (2)$$

na qual utilizam-se três pontos da curva  $\sigma(t)$  (O'HAVER, 2012), sendo que  $h$  é o período entre duas amostras consecutivas.

A determinação da estabilidade oxidativa baseada no aumento da condutividade elétrica foi originalmente desenvolvida por Hadorn e Zurcher em 1974 utilizando o equipamento denominado Rancimat 617. Neste aparelho, o fluxo de ar passa através do óleo (mantido sob aquecimento em temperatura que varia de 100 a 140 °C), depois borbulha em água deionizada, arrastando os ácidos carboxílicos voláteis (principalmente ácido fórmico), gerados do processo de oxidação, que se solubilizam, aumentando a condutividade elétrica da água. O esquema básico de funcionamento do Rancimat, conforme ilustrado na **Figura 11**, consiste na passagem de fluxo de ar através da amostra mantida sob aquecimento constante,

que para o biodiesel é 110 °C por um período mínimo de 6 horas:

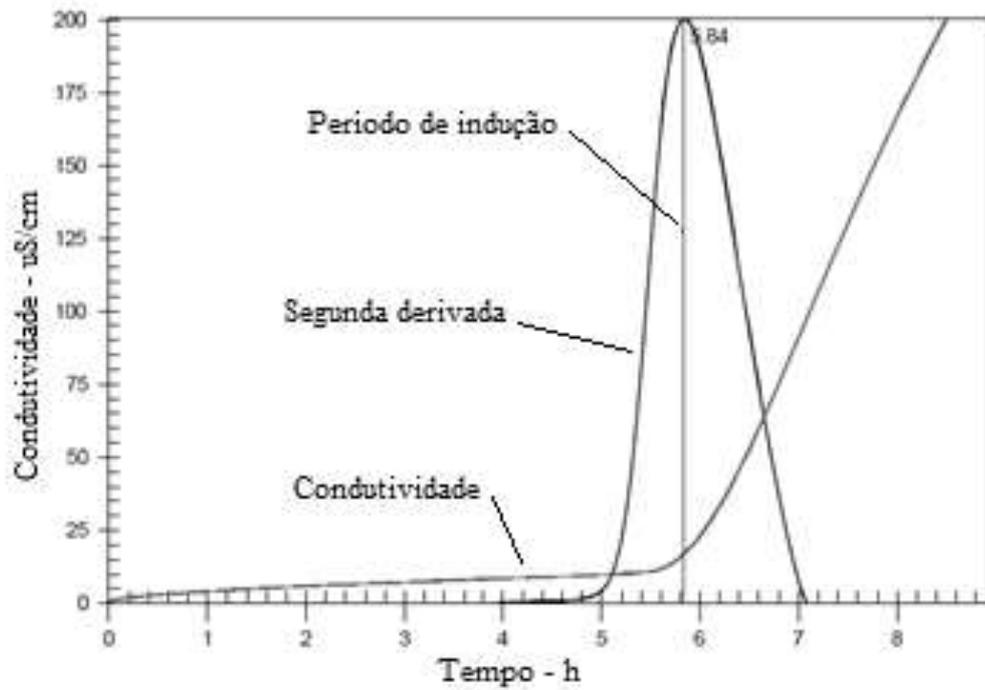


**Figura 11** - Esquema do teste Rancimat.  
 Fonte: Das *et al.* (2009); Hasenhuettle e Hartel (1997).

Após passar pela amostra, o ar é recebido e lavado em água deionizada, que é monitorada continuamente durante o teste por um condutímetro. Os produtos de oxidação são solubilizados, e a perda da estabilidade oxidativa da amostra se manifesta no momento em que ocorre um aumento da condutividade elétrica na água. Os compostos dissolvidos na água podem ser identificados por técnicas complementares como, por exemplo, cromatografia gasosa. O teste do Rancimat é um dos métodos mais utilizados para estabelecer prognósticos sobre a estabilidade oxidativa de óleos e de biodiesel.

A partir da curva de condutividade elétrica ( $\mu\text{s}$ ) vs tempo constroem-se duas paralelas que se interceptam num ponto que corresponde na escala de tempo ao período de indução ou índice de estabilidade oxidativa. Abaixo deste ponto, praticamente, não existe formação de compostos secundários de oxidação, enquanto que acima do mesmo ocorre rápido aumento da taxa de oxidação, do

índice de peróxido, da absorção de oxigênio e de formação de voláteis. O Rancimat apresenta o resultado já calculado do período de indução (**Figura 12**):



**Figura 12** – Curva de condutividade elétrica vs tempo.  
Fonte: Vitorino *et al.* (2012).

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 LOCAL DO EXPERIMENTO

A parte experimental deste estudo foi realizada no laboratório de Biodiesel pertencente à Universidade Estadual do Oeste do Paraná – Campus Cascavel/PR e no laboratório de Química da mesma Universidade, campus Toledo/PR. As análises de acidez, umidade, massa específica, cromatografia gasosa e estabilidade oxidativa pelo método Rancimat foram realizadas na Universidade Estadual de Londrina – UEL/PR. O presente estudo foi executado do mês de maio a setembro de 2013.

#### 3.2 MATÉRIAS PRIMAS

O óleo degomado de soja foi obtido por empresa local. Os óleos degomados de crambe e babaçu foram obtidos por grupos de pesquisa da universidade onde este estudo foi realizado. O rejeito de gordura suína foi fornecido por um frigorífico localizado na cidade de Medianeira/PR. Os biodieseis obtidos dessas matérias primas foram encaminhados para análise da estabilidade oxidativa pelo método Rancimat no laboratório de biodiesel da UEL.

#### 3.3 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS DOS ÓLEOS VEGETAIS, DA GORDURA SUÍNA E DO BIODIESEL

Como o objetivo principal dessa pesquisa foi avaliar o comportamento das blendas de biodiesel de óleo de soja, gordura suína, óleo de crambe e óleo de babaçu no que diz respeito ao período de indução, os óleos, a gordura e os biodieseis foram caracterizados físico-quimicamente quanto a massa específica ( $\text{kg/m}^3$ ) (ASTM D4052), índice de acidez ( $\text{mg KOH/g}$ ) (ASTM D664) e umidade (ASTM D6304), estes dois últimos, fatores que potencializam o processo de oxidação, quando do seu excesso. Os testes foram realizados em duplicata. Equipamentos para análises de acidez e umidade estão apresentados na **Figura 13**:

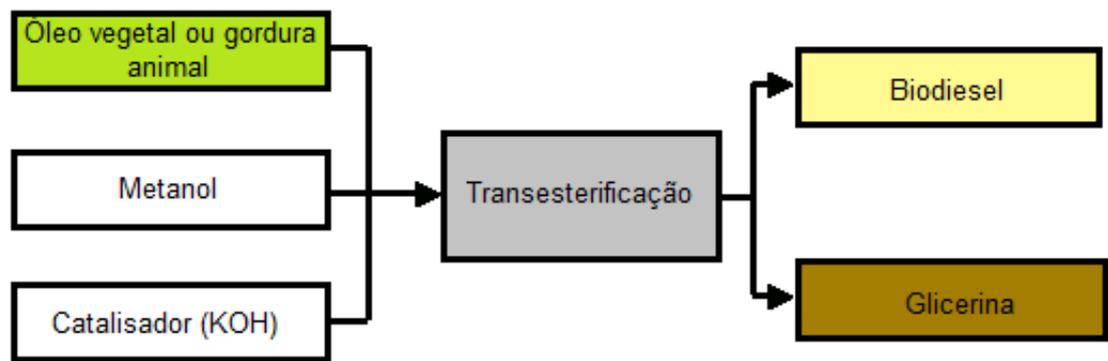


**Figura 13** - Equipamentos para análises de acidez (A) e umidade (B).  
Fonte: autor (2013).

### 3.4 PRODUÇÃO DOS BIODIESEIS

#### 3.4.1 Reação de transesterificação

A reação foi baseada na relação estequiométrica entre os triglicerídeos e o álcool escolhido, sendo que a quantidade de catalisador e de álcool foi estabelecida como percentual em relação ao volume de óleo. Os óleos vegetais foram secos em estufa a 80 °C previamente à sua utilização para garantir baixos níveis de contaminação com água. Para a síntese do biodiesel de soja foi utilizada a relação percentual de 25% de álcool (metanol) e 1.0% de catalisador (KOH) em razão do volume de óleo (500 ml). O óleo foi colocado sob agitação mecânica constante e aquecido a 60 °C. Em seguida, a mistura álcool + catalisador foi adicionada para dar início à reação de transesterificação. Manteve-se a temperatura e a agitação por 60 minutos para garantir a máxima eficiência da reação. Um esquema apresentando as etapas da reação de transesterificação é apresentado na **Figura 14**:



**Figura 14** – Etapas da reação de transesterificação.

A reação de transesterificação ocorrendo para o óleo de soja é exemplificada na **Figura 15**:



**Figura 15** - Reação de transesterificação do biodiesel de soja.  
Fonte: autor (2013).

Ao término do tempo de reação transferiu-se todo o conteúdo para um funil de separação, deixando a mistura em decantação por 24 horas para garantir a total separação da glicerina, **Figura 16**:



**Figura 16** - Processo de decantação do biodiesel de soja.  
Fonte: autor (2013).

Para síntese dos biodieseis de gordura suína, crambe e babaçu seguiu-se o mesmo procedimento experimental acima citado. Ainda, no caso do resíduo de gordura suína, previamente à produção de biodiesel, esta foi fundida a cerca de 110 °C. Durante este processo, a gordura perdeu cerca de 70% do seu teor de umidade. Em seguida, a gordura líquida foi separada dos sólidos por filtração, removendo gomas, resíduos de proteínas e partículas em suspensão. O passo seguinte foi a caracterização da matéria prima e a produção de biodiesel.

#### 3.4.2 Purificação dos biodieseis

Após o período de decantação de 24 horas, foi feita a lavagem dos biodieseis com água destilada a 80 °C em quantidades de um terço do volume inicial de óleo para a remoção de excesso de catalisador e de eventuais triacilgliceróis ou ácidos graxos livres que não reagiram. Foi realizada titulação com fenolftaleína e o procedimento foi repetido até que não houvesse mais reação à água de lavagem. Posteriormente os biodieseis foram desumificados em estufa a 65 °C por 12 horas, para remover o excesso de água.

### 3.4.3 Preparação das blendas por planejamento fatorial $2^3$

O biodiesel de soja foi misturado aos biodieseis de gordura suína, crambe e babaçu na proporção 9:1 para blendas com dois biodieseis e 8:1:1 para blendas com três biodieseis (v/v). Para a mistura de quatro biodieseis, a proporção empregada foi de 7:1:1:1. O ponto central foi realizado em triplicata com a proporção de 8.5:0.5:0.5:0.5 respectivamente. Na **Figura 17** apresenta-se a visualização das blendas propostas nesse estudo:



**Figura 17** - Blendas com os biodieseis produzidos nesse estudo.  
Fonte: autor (2013).

Na **Tabela 8** ilustra-se o planejamento fatorial proposto para as blendas de biodieseis de soja, resíduo de gordura suína, crambe e babaçu:

**Tabela 8** - Planejamento fatorial  $2^3$

Tratamento	Gordura suína	Crambe	Babaçu
1	-	-	-
2	+	-	-
3	-	+	-
4	+	+	-
5	-	-	+
6	+	-	+
7	-	+	+
8	+	+	+

#### 3.4.4 Avaliação da estabilidade oxidativa determinada pelo teste rancimat

Para a determinação do período de indução, amostras de 3 g de biodiesel, valor estabelecido pela norma EN14112 foram levadas ao aquecimento acelerado a 110 °C com taxa de insuflação de ar de 10 L h<sup>-1</sup>. As amostras do ponto central foram realizadas em triplicata e nos demais pontos em amostra única. O teste foi efetuado utilizando o Rancimat 873 do laboratório da UEL, em concordância com a norma oficial de determinação da estabilidade oxidativa em teste acelerado.

### 3.5 ANÁLISE CROMATOGRÁFICA

A cromatografia é uma técnica quantitativa que tem por finalidade geral a identificação de substâncias e a separação-purificação de misturas.

Para essa técnica foi utilizado o cromatógrafo a gás modelo GC-17A com detector de ionização de chama (Shimadzu), com coluna DB1 (J&W Scientific) – 100% polimetilsiloxano com 30 m de comprimento x 0,25 mm de diâmetro interno x 0,25 mm de espessura de filme. As temperaturas do injetor *split* e do detector foram mantidas a 340 °C. A rampa de aquecimento da coluna foi mantida inicialmente a 50 °C por 2 min e, na seqüência, aquecida à razão de 10 °C min<sup>-1</sup> até 180 °C mantendo-a nessa temperatura por 2 min; a seguir, foi aquecida à razão de 15 °C min<sup>-1</sup> até 340 °C, permanecendo nessa temperatura por 10 min. A vazão do gás de arraste, N<sub>2</sub>, foi de 1,5 mL min<sup>-1</sup> e o volume de injeção de 2,0 µL com razão de *split* 10. Os dados foram coletados por meio do software CLASS-CR10 Shimadzu.

### 3.6 ANÁLISE ESTATÍSTICA

A análise dos dados foi realizada utilizando o software Origin 8.05. Para o teste F foi utilizado o software ASSISTAT versão 7.6 beta, a 5% de probabilidade de erro.

#### 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O teor de metil ésteres de ácidos graxos no biodiesel é um parâmetro previsto na norma EN 14214, cuja porcentagem mínima exigida é de 96,5% (massa), a ser determinada através do método cromatográfico EN 14103.

Assim, a análise cromatográfica revelou que os biodieseis de soja e crambe utilizados nesse estudo apresentaram teores de ésteres metílicos superiores a 96.5% (m/m), estando em acordo com as especificações estabelecidas pela União Europeia e pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP. Contudo, para o ensaio com óleo de babaçu, esse valor foi de 91.4% (m/m).

O conteúdo de ésteres metílicos para gordura suína foi de 88.91% (m/m). Valor próximo ao encontrado por Berrios *et al.* (2009), que em seus ensaios com banha de porco obteve aproximadamente 90% de rendimento utilizando a razão molar 6:1 de metanol:banha a 60 °C e 0,9% de catalisador (KOH). Este resíduo apresentou maior quantidade de metil oleato (C18:1), representando 37.5% (m/m). O teor de metil linoleato (C18:2) foi 9.25% (m/m). Uma característica particular de gorduras de origem animal é a elevada parcela de ésteres saturados, neste estudo representados pelos ésteres palmitato (C16:0) e estearato (C18:0), com 25.38 e 16.05% (m/m) respectivamente, além de outros metil ésteres em menor quantidade.

Para o ensaio com óleo de babaçu, houve predominância dos ésteres saturados laureato (C12:0), miristato (C14:0) e palmitato (C16:0), 40.85%, 15.24% e 10.11% (m/m) respectivamente, com teor de metil ésteres insaturados inferior a 19% (m/m). O biodiesel de crambe revelou teor de metil erucato (C22:1) de 45.15% e C18:1 superior a 28% (m/m). Para o biodiesel de soja, a análise cromatográfica mostrou teor de ésteres metílicos C18:0; C18:1 e C18:2 superior a 79% (m/m) e do éster metílico do ácido graxo C16:0 de 14.2% (m/m).

Com relação ao índice de acidez, este tem influência sobre o envelhecimento do biocombustível. Além disso, a reação alcalina catalisada é muito sensível ao conteúdo de ácidos graxos livres, que em excesso pode ocasionar a desativação do catalisador e a formação de sabões. Na **Tabela 9** apresentam-se os valores médios de acidez, umidade e massa específica das matérias primas e dos biodieseis para esse estudo, onde S: Biodiesel de soja; A: Biodiesel de gordura suína; B: Biodiesel de crambe; C: Biodiesel de babaçu:

**Tabela 9** - Valores médios dos índices de acidez (mg KOH/g), umidade (%) e massa específica a 20 °C (kg/m<sup>3</sup>) dos óleos vegetais, da gordura animal e dos biodieseis

Propriedade	Óleo				Biodiesel			
	S	A	B	C	S	A	B	C
Índice de acidez	0.44	0.98	0.51	0.69	0.21	0.45	0.38	0.29
Umidade	0.023	0.035	0.032	0.029	0.031	0.042	0.040	0.036
Massa específica	913.9	922.4	905.8	920.9	880.0	894.1	879.5	877.3

Valores de referência: Índice de acidez máx.: 0.5 mg KOH/g; Umidade máx.: 0.05%; Massa específica a 20 °C (kg/m<sup>3</sup>): 850 a 900.

As análises de índices de acidez, umidade e massa específica dos óleos vegetais, da gordura animal e dos biodieseis permaneceram dentro dos padrões recomendados pela ANP. O aumento no teor de umidade dos biodieseis em relação às matérias primas é consequência do processo de lavagem, contudo, sem exceder os limites sugeridos. Na **Tabela 10** apresentam-se os valores dos períodos de indução dos 12 ensaios para os biodieseis puros de soja, resíduo de gordura suína, crambe e babaçu e para as misturas:

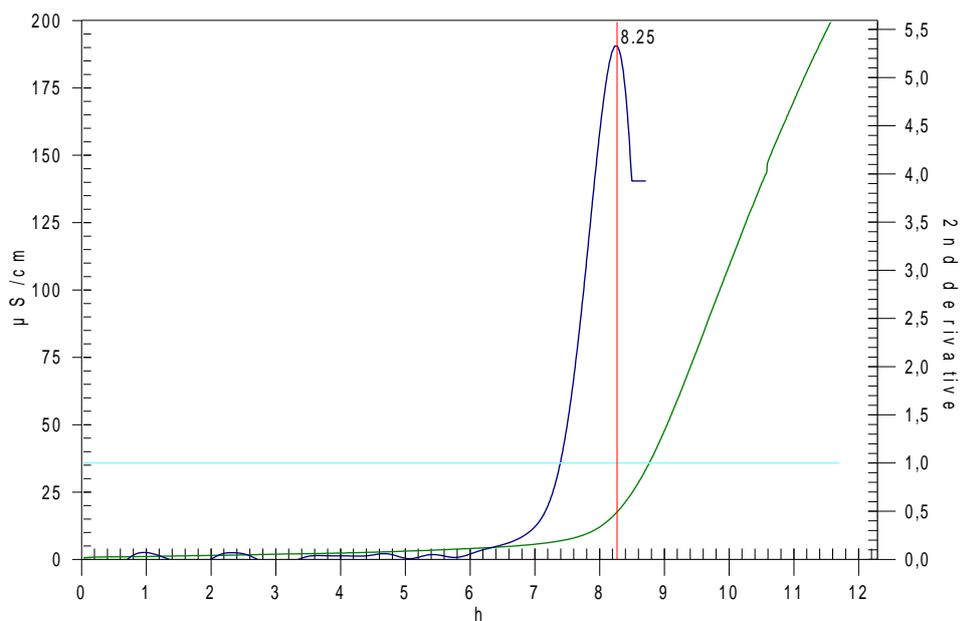
**Tabela 10** - Períodos de indução (h) obtidos pelo Rancimat para os biodieseis puros e para as misturas, conforme o planejamento fatorial 2<sup>3</sup> proposto

Ensaio	Biodiesel	Mistura (proporção)	PI (h) a 110 °C
1	S	B100*	3,94
2	A	B100*	8,25
3	B	B100*	>8,5
4	C	B100*	3,99
5	AS	9:1	3,61
6	SB	9:1	4,52
7	SC	9:1	3,60
8	SAB	8:1:1	4,67
9	SAC	8:1:1	4,83
10	SBC	8:1:1	4,83
11	SABC	7:1:1:1	5,45
12	Ponto Central	8.5:0.5:0.5:0.5	4,28 ± 0,16

\*B100: Biodiesel puro do referido óleo ou gordura.

No tocante ao período de indução, a especificação estabelecida pelo método de ensaio EN14112 indica que este parâmetro deve ser superior a 6 h, a 110 °C. Lapuerta *et al.* (2012) avaliaram a estabilidade à oxidação de três diferentes biodieseis, produzidos, respectivamente, a partir de gordura animal, óleo de cozinha usado e óleo de soja, empregando o método Rancimat (EN14112). Os resultados mostraram que o biodiesel feito a partir de gordura animal exibiu uma estabilidade oxidativa muito mais elevada, registrando 16 h sem aditivo, a 110 °C.

Concordando com os resultados do presente estudo, onde, de acordo com a **Figura 18**, para esta temperatura, o ensaio número 2 da Tabela 8, biodiesel de resíduo de gordura suína, mostrou-se como uma alternativa ao ser empregada na obtenção do biocombustível, apresentando um período de indução relativamente alto, superior a 8 horas, sem adição de antioxidantes:

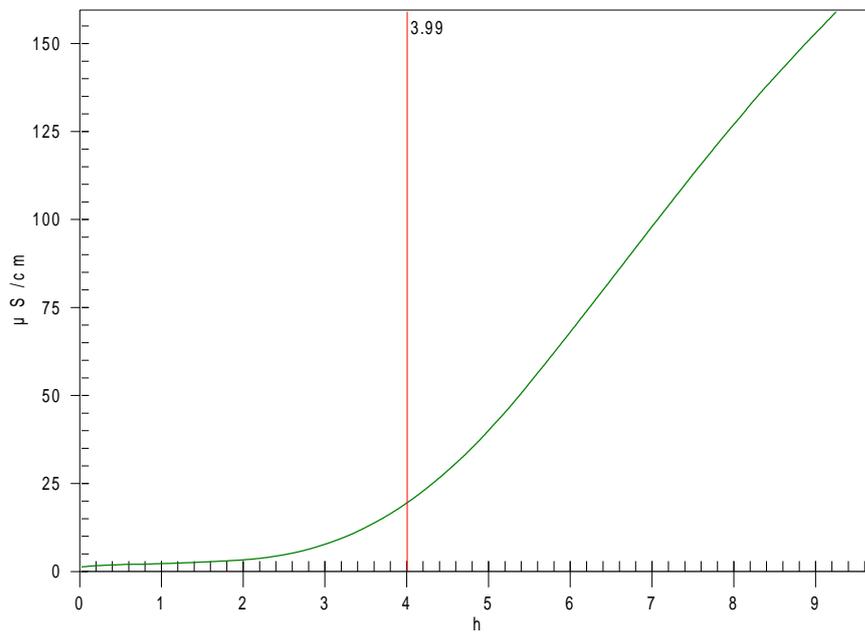


**Figura 18** - Período de indução para o biodiesel de resíduo de gordura suína (B100) (segunda derivada). Condutividade:  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ; Tempo: horas (h).

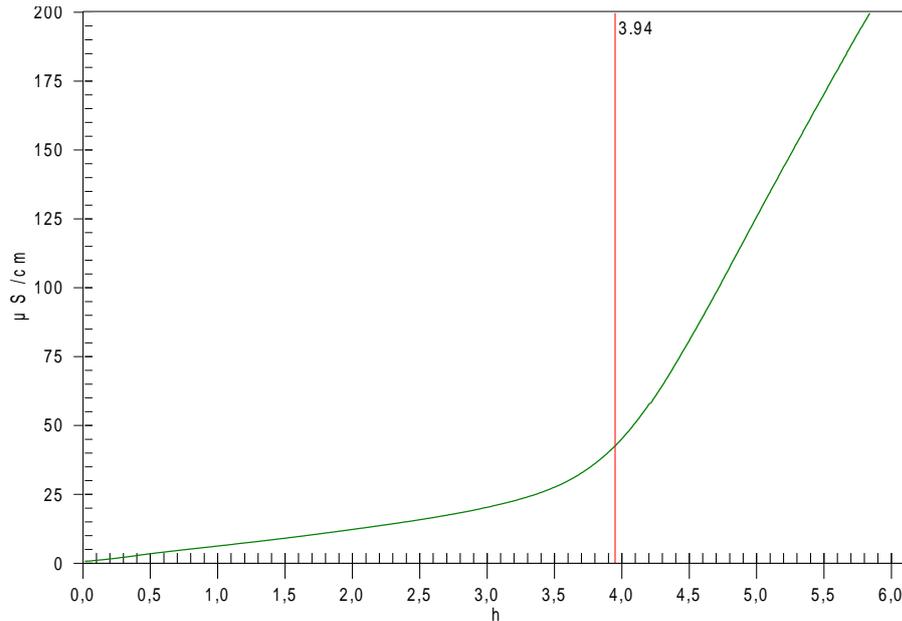
Alguns autores atribuem o baixo período de indução de biodieseis feitos de determinados óleos vegetais à presença dos ésteres metílicos linoleico e linolênico, devido à posição das ligações duplas nestes compostos. Uma vez que as gorduras animais apresentam baixa quantidade desses compostos, os períodos de indução são mais elevados para esses biodieseis. Um dado interessante é que o óleo de crambe também apresenta baixos teores de ácidos linolênico e linoleico em sua composição, 7 e 9% (m/m) respectivamente, o que conferiu um elevado período de

indução a esse biodiesel nesse estudo. O gráfico para o período de indução do biodiesel de crambe não foi ilustrado nesse estudo, uma vez que essa oleaginosa apresentou a maior estabilidade oxidativa, necessitando de mais de 8.5 horas de rodagem do Rancimat, excedendo qualquer outra matéria prima utilizada nessa pesquisa.

Nas **Figuras 19** e **20** apresentam-se os períodos de indução para os biodieseis de babaçu (B100) e soja (B100), respectivamente, que apesar de terem constituição distinta, alcançaram tempo de estabilidade oxidativa parecido:



**Figura 19** – Período de indução do biodiesel de óleo de babaçu (B100).  
Condutividade:  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ; Tempo: horas (h).



**Figura 20** – Período de indução do biodiesel de óleo de soja (B100).  
Condutividade:  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ; Tempo: horas (h).

Os principais produtos das reações de oxidação, os hidroperóxidos, estão envolvidos em algumas reações complexas, gerando produtos secundários, incluindo os álcoois e os compostos de carbonila, que são oxidados para formar ácidos carboxílicos (DUNN, 2005; JAIN e SHARMA, 2010a). Shahabuddin *et al.* (2012) afirmam que o período de indução diminui com o aumento das porcentagens de ácidos graxos insaturados, como no caso do óleo de soja. Resultados que concordam com, ao que tudo indica ser o primeiro estudo a examinar a oxidação de ésteres metílicos de ácidos graxos (biodiesel), realizado por Raemy e colaboradores em 1987. Os autores verificaram que ao aumentar a temperatura ou o índice de insaturação, diminuía-se o período de indução do biodiesel formado.

Para Silva e colaboradores (2012) a presença de duplas ligações nos ésteres etílicos e metílicos leva a formações cis -cis . Essa configuração reduz as interações intermoleculares e dificulta o empacotamento molecular. Além disso, os grupos funcionais volumosos (ésteres) também comprometem o espaçamento lamelar entre moléculas individuais, causando uma perturbação rotacional que resulta na formação de núcleos cristalinos com cadeias menos estáveis.

Em um estudo realizado por Araújo, Moura e Chaves (2010), o biodiesel de garampara (*Dipteryx lacunifera* Ducke) mostrou-se bastante sensível à oxidação, evidenciada pelo baixo tempo de indução determinado no Rancimat (2,97 h). O autor

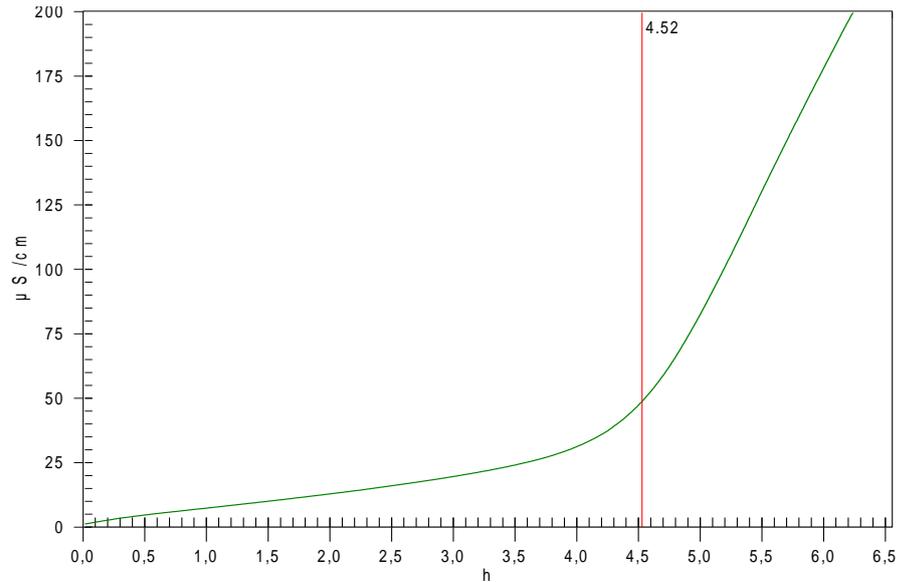
também atribuiu esse fato ao alto teor de ácidos graxos insaturados (C18:1; C18:2; C20:1 e C22:1; 70,66%) presentes na composição do óleo e, conseqüentemente, no biodiesel.

Na **Tabela 11** são apresentados os efeitos principais e as interações para as diferentes misturas de biodieseis utilizando o planejamento fatorial  $2^3$ :

**Tabela 11.** Variáveis e efeitos (h) para diferentes composições de mistura entre os biodieseis

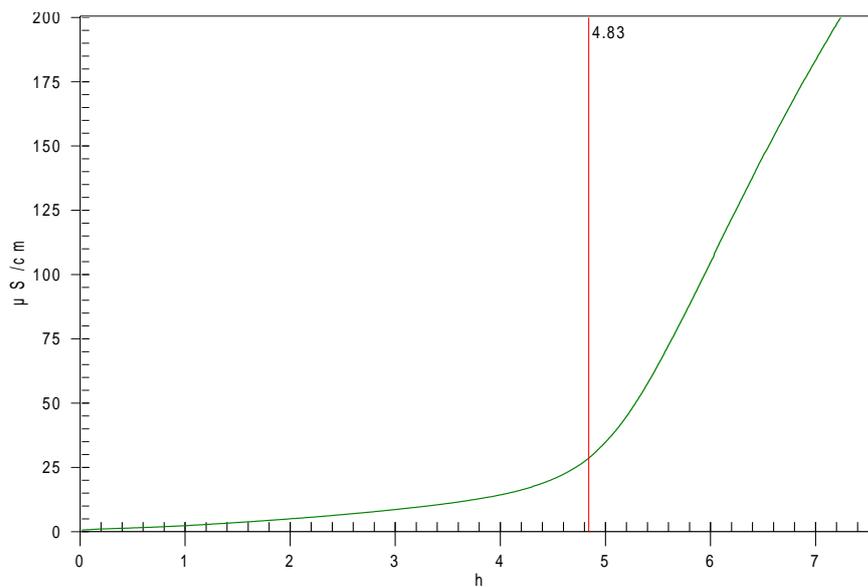
Variável	Efeito
A	0,42
B	0,87
C	0,49
A:B	-0,03
A:C	0,51
B:C	0,05
A:B:C	-0,27

O valor médio do período de indução obtido por este planejamento foi de 4,43 h. Já o ponto central realizado em triplicata forneceu um valor médio de 4,28 h e um erro padrão de 0,16 h com um intervalo de confiança de 95%  $\pm$  0,69 h. Assim, com este intervalo, é possível afirmar que a diferença entre o ponto médio calculado e o obtido experimentalmente não é significativo, bem como, dos efeitos, o único que teve um resultado positivo expressivo no tempo de indução oxidativa foi a adição de biodiesel de crambe ao biodiesel de soja. Na **Figura 21** apresenta-se o aumento no período de indução do biodiesel de óleo de soja ao ser misturado ao biodiesel de óleo de crambe, na proporção 9:1:



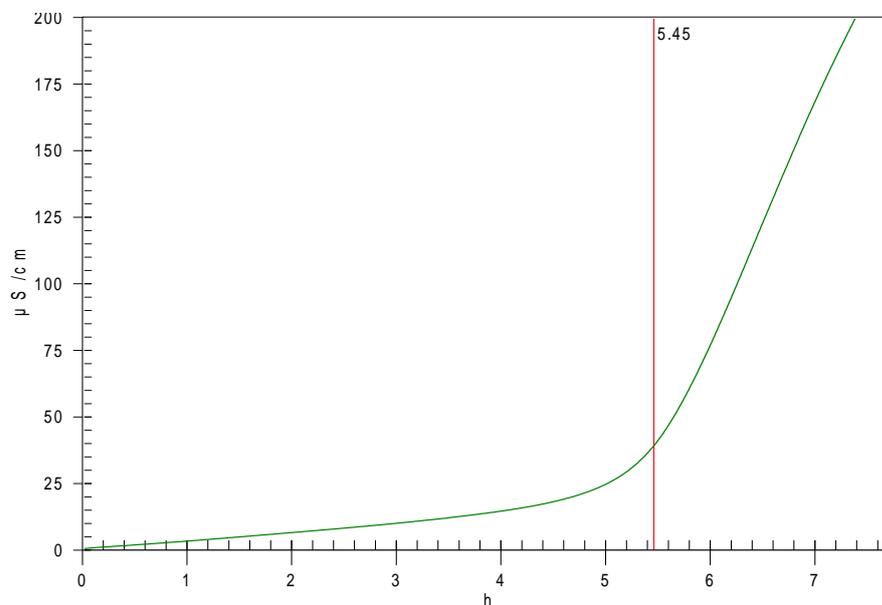
**Figura 21** – Período de indução da blenda de biodiesel de óleo de soja e óleo de crambe (SB). Condutividade:  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ; Tempo: horas (h).

Com significância de 5%, as interações e os efeitos dos demais biodieseis não foram relevantes, contudo, apresentaram clara tendência ao aumento do período de indução do biodiesel de soja. Na **Figura 22** apresenta-se o período de indução para a blenda com biodiesel de óleo de soja, óleo de crambe e óleo de babaçu, (SBC) na proporção 8:1:1, com um período de indução 6.41% maior do que o encontrado para a blenda contendo apenas a mistura de biodieseis de óleo de soja e crambe:



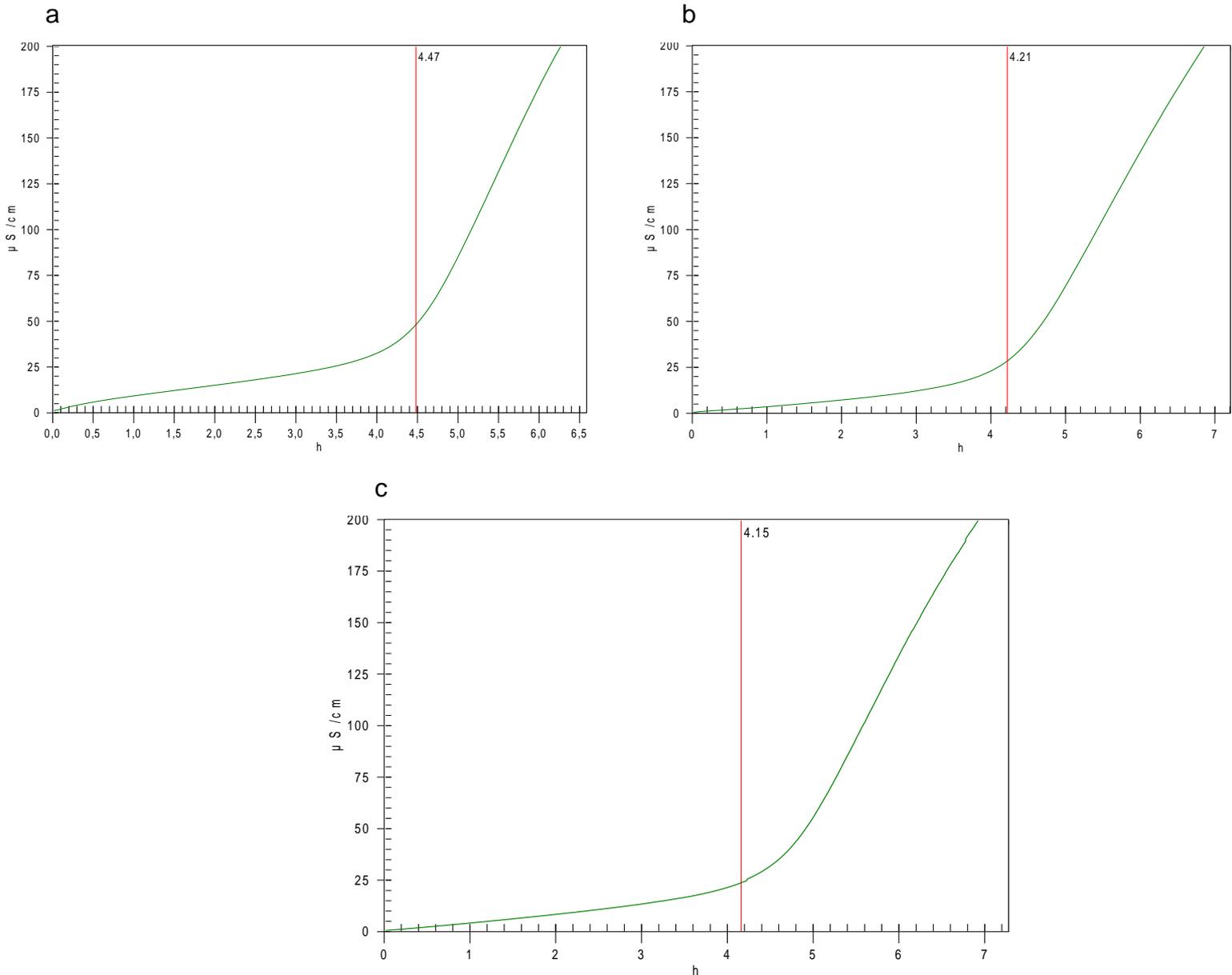
**Figura 22** – Período de indução para a blenda de biodiesel de óleo de soja, crambe e babaçu, (SBC). Condutividade:  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ; Tempo: horas (h).

Mesmo não se apresentando significativo, o aumento no período de indução para essa blenda com os três biodieseis acima citados apresenta perceptível tendência ao aumento. Ainda, de acordo com a **Figura 23**, a blenda com biodiesel de óleo de soja, resíduo de gordura suína, óleo de crambe e óleo de babaçu (SABC) na proporção 7:1:1:1 apresenta um período de indução 27.7 % maior que o período de indução do biodiesel de soja puro, o que pode ser devido ao aumento na porcentagem de ácidos graxos saturados, principalmente o laureato (C12:0) proveniente do óleo de babaçu e o palmitato (C16:0) oriundo do resíduo de gordura suína:



**Figura 23** – Período de indução para a blenda empregando os biodieseis de soja, resíduo de gordura suína, crambe e babaçu, (SABC). Condutividade:  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ; Tempo: horas (h).

O período de indução para o ponto central, realizado em triplicata, empregando os biodieseis de óleo de soja, resíduo de gordura suína, óleo de crambe e óleo de babaçu na proporção 8.5:0.5:0.5:0.5, apresentou valores de 4,47, 4,21 e 4,15 h, **Figura 24** a, b e c respectivamente. O valor médio para o período de indução do ponto central foi de  $4,28 \pm 0.16$  h:



**Figura 24** (a, b, c) - Período de indução para o ponto central realizado em triplicata utilizando os biodieseis de soja, resíduo de gordura suína, crambe e babaçu, (SABC). Condutividade:  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ; Tempo: horas (h).

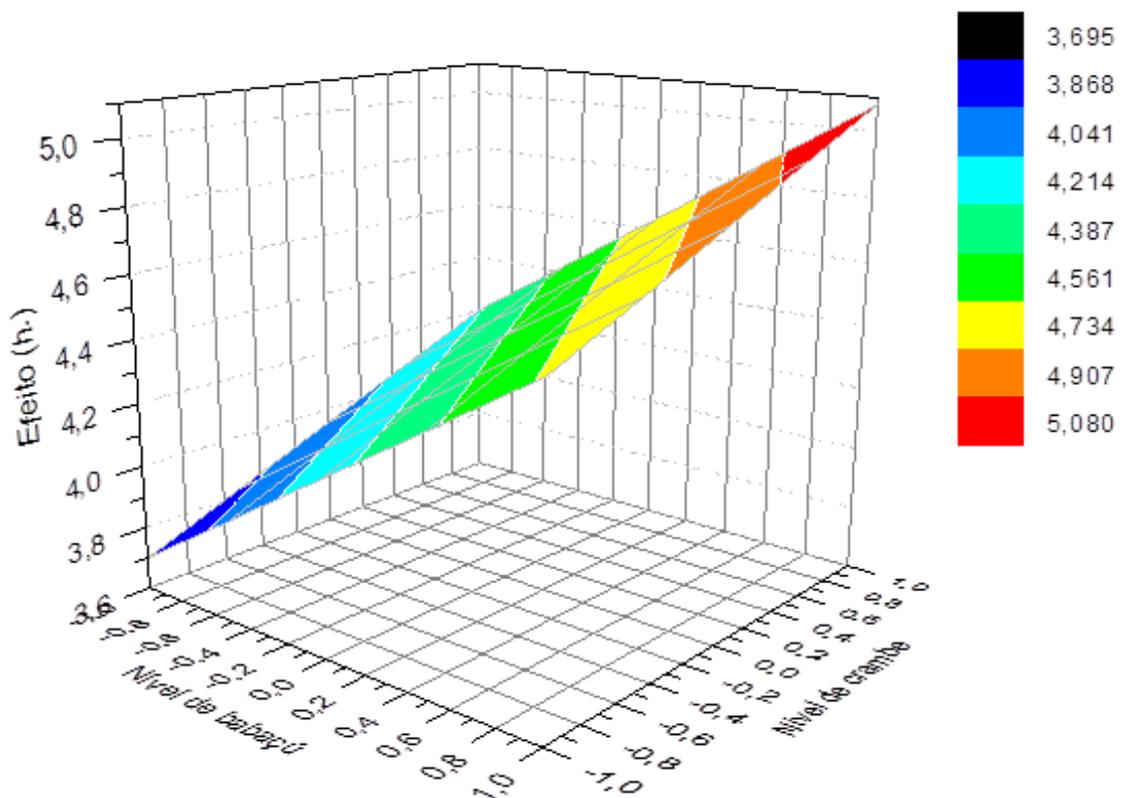
Como um dos principais problemas associados ao uso do biodiesel, ou de misturas diesel-biodiesel é a susceptibilidade à oxidação, fator que limita o tempo de armazenamento, favorecendo a formação de incrustações em filtros e bombas injetoras, aumentando a probabilidade de falhas, bem como a redução da eficiência e do desempenho do motor, a formação de blendas que possam aumentar o período de indução de um determinado biodiesel apresenta-se como uma alternativa interessante, principalmente se empregar resíduos de baixo custo como matéria prima para produção do biocombustível.

Dessa forma, baseando-se no parâmetro período de indução, podem ser formadas blends com os biodieseis de primeira e segunda geração utilizados nesse estudo, uma vez que os biodieseis de resíduo de gordura suína, crambe e babaçu, ao serem misturados em determinadas proporções ao biodiesel de soja, proporcionaram aumento no período de indução desse último.

A modelagem das respostas admitindo-se uma função linear dos fatores forneceu a **Equação 3**:

$$\hat{y}=4,39+0,21x_1+0,44x_2+0,25x_3 \quad (3)$$

onde  $x_1$ ,  $x_2$  e  $x_3$  são os fatores codificados que assumem valores +1, 0 e -1. Através dessa equação pode-se estimar o efeito das variáveis na resposta, substituindo as variáveis codificadas na equação e comparando com os valores experimentais. Através do teste ANOVA, obteve-se um fator F de 0,000985 e tabelado de 4,6001, comprovando a hipótese nula. Na **Figura 25** verifica-se a superfície de resposta obtida utilizando a função ajustada e os níveis de crambe e babaçu entre valores -1 e +1, aplicados neste experimento:



**Figura 25** - Superfície de resposta utilizando a função ajustada.

Na **Figura 25** apresenta-se a superfície de resposta utilizando os biodieseis de babaçu e crambe, uma vez que a mistura destes com o biodiesel de soja proporcionou os efeitos mais significativos, gerando um aumento de aproximadamente 1,40 h no período de indução entre os níveis -1 e +1 para essas blends.

Concordando com os resultados de um estudo realizado por Wazilewski *et al.* (2013), onde o biodiesel de crambe apresentou-se mais estável ao aumento de temperatura que o biodiesel de soja. Ainda, o autor também verificou aumento no período de indução do biodiesel de soja quando este foi misturado ao biodiesel de crambe.

Uma vantagem particular de se utilizar a via metanólica na produção de biodiesel, além do fato de proporcionar reações mais rápidas utilizando menores quantidades de catalisadores, reside no fato da estabilidade oxidativa dos ésteres metílicos, frente aos ésteres etílicos ser maior. Em estudos de estabilidade oxidativa realizados por Du Plessis, De Villiers e Van Der Walt (1985), verificou-se que ésteres metílicos se apresentaram melhores que os ésteres etílicos durante testes de estocagem.

De acordo com Frankel (1993), os métodos de estabilidade oxidativa acelerada apresentam validade restrita, pois o mecanismo de oxidação muda à medida que se submete a amostra ao aquecimento, à luz ou ao contato com metais. Entretanto, por proporcionarem resultados mais rápidos, esses métodos reduzem o tempo de trabalho e o consumo de reagentes. Vale ressaltar que este estudo foi conduzido com amostras puras, sem adição de antioxidantes.

## 5. CONCLUSÕES

A análise cromatográfica revelou elevada presença de ésteres saturados no biodiesel de resíduo de gordura suína, neste estudo representados pelos ésteres palmitato (C16:0) e estearato (C18:0), com 25.38 e 16.05% (m/m) respectivamente, o que conferiu a esse biodiesel elevado período de indução. Ainda, essa matéria prima apresentou-se como uma alternativa ao ser empregada na obtenção de um biocombustível.

Blendas formadas por biodieseis de soja, resíduo de gordura suína, crambe e babaçu apresentaram um período de indução de 5,45 h, valor muito superior as 3,94 h para o biodiesel de soja puro. Com isso, misturas de biodieseis a partir de matérias primas que não são utilizadas para consumo alimentar podem ser incorporadas, nas proporções testadas, ao biodiesel de soja, diminuindo a utilização de biodieseis de primeira geração.

Neste trabalho, dentre os efeitos analisados, alcançou-se um resultado positivo significativo no período de indução oxidativa do biodiesel de soja com a adição de biodiesel de crambe.

Apesar das interações e dos efeitos dos demais biodieseis não terem sido relevantes, com significância de 5%, apresentaram tendência ao aumento do período de indução do biodiesel de soja. Dessa forma, baseando-se no parâmetro período de indução, podem ser formadas blendas com os biodieseis de primeira e segunda geração utilizados nesse estudo, exceto de forma isolada para as proporções estudadas de soja/babaçu, soja/resíduo de gordura suína.

O Brasil possui condições de ampliar sua produção de oleaginosas, bem como fazer uso de resíduos industriais como o resíduo de gordura suína e produzir biodiesel de boa qualidade, obtendo de forma totalmente renovável um biocombustível com enormes vantagens em relação aos aspectos ambientais, econômicos e sociais. Contudo, a adequação aos parâmetros estabelecidos pela ANP para comercialização do produto quanto à estabilidade oxidativa depende da adição de antioxidantes ao biocombustível, que normalmente não é estável a elevadas temperaturas. Dessa forma, sugere-se que novos estudos empregando diferentes matérias primas vegetais e animais na produção de blendas de biodieseis sejam efetuados, de forma a se obter um biocombustível que atenda as especificações vigentes.

## REFERÊNCIAS

- ABREU, F. R.; LIMA, D. G.; HAMÚ, E. H.; WOLF, C.; SUAREZ, P. A. Z. **Utilization of metal complexes as catalysts in the transesterification of Brazilian vegetable oils with different alcohols.** Journal of Molecular Catalysis, v. 29, n. 209, 2004.
- ALAMU, O. J.; WAHEED, M. A.; JEKAYINFA, S. O. **Effect of ethanol–palm kernel oil ratio on alkali-catalyzed biodiesel yield.** Fuel, v. 87, p. 1529-1533, 2008.
- ALMEIDA, A. A. F. de. **Avaliação da oxidação do biodiesel etílico de milho por meio de técnicas espectroscópicas.** 2007. 62 f. Dissertação (Mestrado em Química) Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa, 2007.
- AMABIS, J. M.; MARTHO, G. R. Biologia das células. São Paulo: Moderna, 2004.
- AMIN S. **Review on biofuel oil and gas production processes from microalgae.** Energy Conversion and Management, v. 50, p. 1834–1840, 2009.
- ANTOLÍN, G.; TINAUT, F. V.; BRICEÑO, Y.; CASTAÑO, V.; PÉREZ, C.; RAMÍREZ, A. I. Bioresour. Technol., v. 83, n. 1, 2001
- ANTONIASSI, R. Métodos de avaliação de estabilidade oxidativa de óleos e gorduras. Boletim do Centro de Pesquisa e processamento de alimentos (CEPPA). Curitiba, v. 19, 353 p., 2001.
- APS - Associação Paranaense de Suinocultores. **Estatísticas – Abates. 2009.** Disponível em: <<http://www.aps.org.br/estatisticas/abates.html#>> Acesso em: 25 out. 2013.
- ARAÚJO, L. G. de.; SOUSA, K. C. I. Pinhão manso para produção de biodiesel. **Revista Anhanguera**, São Paulo, v. 9, n. 1, p. 95-119, 2008.
- ARAÚJO, F. D. da S.; MOURA, C. V. R. de; CHAVES, M. H. **Biodiesel metílico de *Dipteryx Lacunifera*: preparação, caracterização e efeito de antioxidantes na estabilidade à oxidação.** Química Nova, v. 33, n. 8, p. 1671-1676, 2010.
- ASTM International; ASTM D664 – 11. Standard Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration, 2001.
- ASTM International; ASTM D4052 – 09. Standard Test Method for Density, Relative Density, and API Gravity of Liquids by Digital Density Meter, 2002.
- ASTM International; ASTM D6304 – 07. Standard Test Method for Determination of Water in Petroleum Products, Lubricating Oils, and Additives by Coulometric Karl Fischer Titration, 2002.

BANNISTER, C.D.; BOUNDS, M.; HAWLEY, J. G. **Oxidative stability of biodiesel fuel. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers Part D.** Journal of Automobile Engineering, v. 80, n. 10, p.1047-1048, 2011.

BARBOSA, S. L.; DABDOUB, M. J.; HURTADO, G.R.; KLEIN, S.I.; CUNHA, C. R.; BARONI, A. C.M.; SANTANA, B. M.; ANDRADE, P.B.; ARAÚJO, M. L.; BOTOLETO, D. A. Catalisadores ácidos de fase sólida em reações de esterificação. 29ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2005.

BARRERA-ARELLANO, D.; **Óleos e Grãos** v. 6, n. 10, 1993.

BERRIOS, M.; GUTIÉRREZ, M. C.; MARTÍN, M. A.; MARTIN, A. **Application of the factorial design of experiments to biodiesel production from lard.** Fuel Process Technol., v. 90, n. 12, p. 1447–51, 2009.

BERGER, K. G.; HAMILTON, R. J. Em *Developments in Oils and Fats*; Hamilton, R. J., ed.; Chapman & Hall: London, 1995, cap. 7.

BONDIOLI, P., FOLEGATTI, L., LAZZERI, L., PALMIERI, S., Native *Crambe abyssinica* oil and its derivatives as renewable lubricants: an approach to improve its quality by chemical and biotechnological processes. *Ind. Crops Prod.* v. 7, p. 231–238, 1998.

BOUAID, A.; BAJO, L.; MARTINEZ, M.; ARACIL, J. *Process Saf. Environ. Prot.*, v. 85, n. 378, 2007.

BRASIL. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP; *Resolução nº 7*, de 19/03/2008, estabelece a especificação para a comercialização de biodiesel que poderá ser adicionado ao óleo diesel, *Diário Oficial da União*, Brasília, 20/03/2008.

BRASIL. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística – IBGE. *Produção da Extração Vegetal e Silvicultura*. 21, 2006.

BRASIL. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística – IBGE. *Estatística da Produção Pecuária 2013*. Disponível em: <[http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/indicadores/agropecuaria/producaoagropecuaria/abate-leite-couro-ovos\\_201301\\_publ\\_completa.pdf](http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/indicadores/agropecuaria/producaoagropecuaria/abate-leite-couro-ovos_201301_publ_completa.pdf)> Acesso em: 28 out. 2013.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento – MAPA. *Anuário Estatístico da Agroenergia - 2010*. Brasília, 2011, 160p.

BRASIL. Ministério das Minas e Energia – MME. *Balço Energético Nacional (BEN) 2012*. Brasília: MME/EPE, 2012. Disponível em: <[https://ben.epe.gov.br/downloads/Resultados\\_Pre\\_BEN\\_2012.pdf](https://ben.epe.gov.br/downloads/Resultados_Pre_BEN_2012.pdf)>. Acesso em: 05 ag. 2013.

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). *Resolução RDC nº 482*, de 23 de setembro de 1999. Aprova o Regulamento

Técnico: “Fixação de Identidade e Qualidade de Óleos e Gorduras Vegetais”. Disponível em: <<http://www.anvisa.gov.br>>. Acesso em: 08 out. 2013.

BRUICE, P. Y. Química Orgânica. 4 ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, v. 2. 2006.

CANAKCI, M.; ALPTEKIN, E. **Optimization of transesterification for methyl ester production from chicken fat**. Fuel, v. 90, p. 2630-2638, 2011.

CARBON DISCLOSURE PROJECT. **Corporate Clean Energy Investment Trends in Brazil, China, India and South Africa**. Londres: Carbon Disclosure Project, 2009. Disponível em: <<https://www.cdproject.net/CDPResults/Clean%20energy%20trends%20in%20emerging%20markets%20ENGLISH.pdf>>. Acesso em: 10 ag. 2013.

COLEMAN, G. The BRIC Energy Balance Sheet: Brazil Powering Growth? **Brasilinvest Banco de Negócios**, 27 abril 2012. Disponível em: <[http://www.brasilinvest.com.br/eng/press-room/noticia\\_completa.php?id=32](http://www.brasilinvest.com.br/eng/press-room/noticia_completa.php?id=32)>. Acesso em: 11 ag. 2013.

CORDEIRO, C. S.; SILVA, F. R.; WYPYCH, F.; RAMOS, L. P. Quim. Nova, v. 34, n. 477, 2011.

COSTA, R. A. B. **Estudo das eficiências de operação e consumo de energia em plantas de produção de biodiesel**. 2009. 102 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade de São Paulo. São Paulo, 2009.

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.

DAS, L. M.; BORA, D. K.; PRADHAN, S.; NAIK, M. K.; NAIK, S. N. **Long-term storage stability of biodiesel produced from Karanja oil**. Fuel, v. 88, n. 11, 2009.

DEMERBIAS, A. **Progress and recent trends in biodiesel fuels**. Energy Conversion and Management, v. 50, n. 1, p. 14-34, 2009.

DIB, F. H. **Produção de biodiesel a partir de óleo residual reciclado e realização de testes comparativos com outros tipos de biodiesel e proporções de mistura em um moto-gerador**. 2010. 114 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Estadual Paulista. Ilha Solteira, 2010.

DUNN R. O. **Effect of antioxidants on the oxidative stability of methyl soyate (biodiesel)**. Fuel Processing Technology, v. 86, n. 10, p. 1071-1085, 2005.

DU PLESSIS, L. M.; DE VILLIERS, J. B. M.; VAN DER WALT, W. H. J. Am. Oil Chem. Soc., v. 62, n. 748, 1985.

EYCHENNE, V. MOULOUGUI, Z.; GASET, A. **Thermal behavior of neopentylpolyol esters - Comparison between determination by TGA-DTA and flash point.** *Thermochimica Acta*, v. 320, p. 201, 1998.

EPE - Empresa de Pesquisa Energética. Plano Nacional de Energia 2030. Rio de Janeiro, 408 p., 2007.

EPE – Empresa de Pesquisa Energética. Plano Decenal de Expansão de Energia 2020. Brasília: MME/EPE, 311 p., 2011.

ESALQ – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo - USP. Lipídeos. Disponível em:  
<<http://docentes.esalq.usp.br/luagallo/lipidios.pdf>> Acesso em: 21 out. 2013.

European Committee for Standardization; EN 14103:2003 - Fat and oil derivatives. Fatty Acid Methyl Esters (FAME). Determination of ester and linolenic acid methyl esters content, 2003.

European Committee for Standardization; EN 14112:2003 – Fat and Oil Derivatives – Fatty Acid Methyl Esters (FAME), *Determination of oxidation stability (accelerated oxidation test)*, Berlin, 2003.

European Committee for Standardization; EN 14214:2008 - Automotive Fuels. Fatty Acid Methyl Esters (FAME) for diesel engines - Requirements and test methods, 2008.

FAHY, E.; SUBRAMANIAM, S.; BROWN, H. A.; GLASS, C. K.; MERRILL, A. H.; MURPHY, R. C.; RAETZ, C. R. H.; RUSSELL, D. W.; SEYAMA, Y.; SHAW, W.; SHIMIZU, T.; SPENER, F.; VAN MEER, G.; VANNIEUWENHZE, M. S.; WHITE, S. H.; WITZTUM, J. L.; DENNIS, E. A. **A comprehensive classification system for lipids.** *J. Lip. Res.*, v. 46, n., 839, 2005.

FARMER, E. H.; BLOOMFIELD, G. G.; SUNDRALINGAM, S.; SUTTON, D. A.; *Trans. Faraday Soc.*, v. 38, n. 348, 1942.

FERRARI, R. A.; SOUZA, W. L. **Avaliação da estabilidade oxidativa de biodiesel de óleo de girassol com antioxidantes.** *Química Nova*, v. 32, n. 1, p. 106–111, 2009.

FRANKEL, E. N. **In search of better methods to evaluate natural antioxidants and oxidative stability in food lipids.** *Trends Food Sci. Technology*, v. 4, p. 220–225, 1993.

FREEDMAN, B.; BAGBY, M.O.; **Heats of Combustion of Fatty Esters and Triglycerides.** *JAOCS*, v. 66, n. 11, p. 1600-1605, 1989.

GAMBA, M. **Produção de biodiesel através de catálise enzimática em líquido iônico.** 2009. 55 f. Dissertação (Mestrado em Química) Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2009.

- GANDOLFI, M. V. C. **Estudo da síntese de biodiesel a partir do óleo de girassol refinado e etanol anidro**. 2008. 54 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá. Maringá, 2008.
- GARCIA, J. L. A.; GOMES, C. S.; COSTA D. Avaliação de motores utilizando óleo vegetal como combustível para geração de eletricidade e acionamento de sistema de irrigação. In: SEMINÁRIO NACIONAL DE PRODUÇÃO E TRANSMISSÃO DE ENERGIA ELÉTRICA, 14., 1997. **Anais...**, Belém, 1997. Acessado em: 19 set. 2013.
- GAZZONI, D. L. **Mercado de Biocombustíveis: Uma análise**. 2006. Portal BiodieselBR. Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com/colunistas/gazzoni/mercadodebiocombustiveis-analise.htm>>. Acesso em: 18 out. 2013.
- GERPEN, J. V.; Krahl, J.; Van Gerpen, J.; Ramos, L. P. **Manual de Biodiesel**, 2006. 340 p.
- GOMBOTZ, K.; PARETTE, R. AUSTIC, G.; KANNAN, D.; MATSON, J. V. **MnO and TiO solid catalysts with low-grade feedstocks for biodiesel production**. Fuel, v. 92, p. 9-15, 2012.
- GOMES, L. F. S. **Potencial de produção de biodiesel a partir do óleo de frango nas cooperativas do oeste do Paraná**. 2005. 64 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola, Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Cascavel, 2005.
- GOMES, M. M. da R. **Produção de biodiesel a partir da esterificação dos ácidos graxos obtidos por hidrólise de óleo residual de peixe**. 2009. 76 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2009.
- HALLIWELL, B.; MURCIA, M. A.; CHIRICO, S.; ARUOMA, O. I.; **Free radicals and antioxidants in food and in vivo (what they do and how they work)**. Crit. Rev. Food Sci. Nutr., v. 35, n. 7, 1995.
- HAMEED, B. H.; LAI, L. F.; CHIN, L. H. **Process optimization for biodiesel production from waste cooking palm oil (*Elaeis guineensis*) using response surface methodology**. Energy & Fuels, v. 23, p. 1040-1044, 2009a.
- HAMEED, B. H.; LAI, L. F.; CHIN, L. H. **Production of biodiesel from palm oil (*Elaeis guineensis*) using heterogeneous catalyst: An optimized process**. Fuel Processing Technology, v. 90, p. 606-610, 2009b.
- HASENHUETTLE, G. L.; HARTEL, R. W. **Food emulsifiers and their applications**. New York: Chapman and Hall; 1997.

HOEKMANA, S. K., BROCH, A., ROBBINS, C., CENICEROS, E. AND NATARAJAN, M. **Review of Biodiesel composition, properties, and specifications.** Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 16, n. 1, p. 143-169, 2012.

JADHAV, S. J.; NIMBALKAR, S. S.; KULKARNI, A. D.; MADHAVI, D. L.; RAJALAKSHMI, D.; NARASIMHAN, S. *Em Food Antioxidants: Technological, Toxicological, and Health Perspectives*; Madhavi, D. L.; Deshpande, S. S.; Salunkhe, D. K., eds.; Marcel Dekker Inc.: New York, 1996, p. 5.

JAIN S.; SHARMA M. P. **Stability of biodiesel and its blends: A review.** Renewable and Sustainable Energy Review, v. 14, n. 2, p. 667- 678, 2010a.

JAIN S.; SHARMA M. P. **Review of different test methods for the evaluation of stability of biodiesel.** Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 14, n. 7, p. 1937-1947, 2010b.

KHAN, S.A.; RASHMI, HUSSAIN, M.Z.; PRASAD, S.; BANERJEE, U.C. **Prospects of biodiesel production from microalgae in India.** Renewable & Sustainable Energy Reviews, v. 13, p. 2361-2372, 2009.

KNOTHE, G. **Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters.** Fuel Processing Technology, v. 86, p. 1059-1070, 2005.

LAPUERTA, M., RODRÍGUEZ-FERNÁNDEZ, J., RAMOS, A. AND ÁLVAREZ, B. **Effect of the test temperature and anti-oxidant addition on the oxidation stability of commercial biodiesel fuels.** Fuel, v. 93, p. 391–396, 2012.

KUBOW, S.; **Lipid oxidation products in food and atherogenesis.** Nutrition Reviews, v. 51, n. 2, p. 33-34, 1993.

LEFFERTS, L. Y., KUCHARSKI, M., MCKENZIE, S.; Walker, P. *Feed for Food-Producing Animals: A Resource on Ingredients, the Industry, and Regulation; The Johns Hopkins Center for a Livable Future*, Bloomberg School of Public Health: Baltimore, MD. 2007.

LIMA, P. C. R. *O biodiesel e a inclusão social.* Brasília: Consultoria Legislativa, 2004.

LIMA, J. R. O., SILVA, R. B.; SILVA, C. M. **Biodiesel de babaçu (*Orbignya sp.*) obtido por via etanólica.** Química Nova, v. 30, p. 600-603, 2007.

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

MARCHI, J., BRESSIANI, J. C., BRESSIANI, A. H. A. AND BRUNS, R. E. **Mixture Design and Response Surface Analysis of Densification of Silicon Carbide Ceramics with ( $\text{SiO}_2\text{-Dy}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) Additives.** Int. J. Appl. Ceram. Technol., v. 7, p. 493-501, 2010.

MARTIN, C. A.; ALMEIDA, V. V.; RUIZ, M. R.; VISENTAINER, J. E. L.; MATSHUSHITA, M.; SOUZA, N. E. ; VISENTAINER, J. V. *Rev. Nutr. Camp.*, v. 19, p. 761-770, 2006.

MARTINS, R.; FAVARETO, A. Biodiesel de pinhão-manso. In: SOCIEDADE BRASILEIRA DE ECONOMIA, ADMINISTRAÇÃO E SOCIOLOGIA RURAL, 48, 2010, Campo Grande. **Anais eletrônicos...** Campo Grande: SOBER. Disponível em:< <http://www.sober.org.br/palestra/15/154.pdf>>. Acesso em: 16 out. 2013.

MAZZIERO, J. V. G., CORREA, I. M., “**Uso de óleo bruto de girassol em motor diesel**”, Centro APTA de Engenharia e Automação. 2005.

MELLO, V. M.; SUAREZ, P. A. Z.; As formulações de tintas expressivas através da história. **Rev. Virtual Quim.**, v. 4, n. 1, p. 2-12, 2012.

MILLI, B. B. Produção de biodiesel a partir da mistura de sebo bovino com óleo vegetal. **Enciclopédia Bioesfera**, Goiânia, v. 7, n. 12, p. 1-26, 2011.

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 industria de alimentos. São Paulo: Ed. UFSC: Florianópolis, 1998.

MOTHÉ, C. G.; CORREIA, D. Z.; CASTRO, B. C. S.; CAITANO, M. Otimização da produção de biodiesel a partir de óleo de mamona. **Revista Analytica**, São Paulo, n. 18, p. 40-44, out. 2005.

MOURA, K. R. M. M. **Otimização do processo de produção de biodiesel metílico do sebo bovino aplicando um delineamento composto central rotacional (DCCR) e a avaliação da estabilidade térmica**. 2008. 126 f. Tese (Doutorado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa, 2008.

NASCIMENTO, U. M.; VASCONCELOS, A. C. S.; AZEVEDO, E. B. Otimização da produção de biodiesel a partir de óleo de coco babaçu com aquecimento por microondas. **Eclética Química**, São Paulo v. 34, n. 4, p. 37-48, 2009.

NAWAR, W. W. EM *LIPIDS*; FENNEMA, O. R., ed.; Marcel Dekker: New York, 139 p., 1985.

NETO, P. R. C.; ROSSI, L. F. S.; ZAGONEL, G. F.; RAMOS, L. P. **Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras**. *Química Nova*, v. 23, n. 4, p. 531-537, 2000.

NUNES, J. C. Estudo do processo de produção para o biodiesel de girassol. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA EM INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 8, 2009, Uberlândia. **Anais eletrônicos...** Uberlândia: UFU, 2009.

Disponível em: < <http://www.cobeqic2009.feq.ufu.br/uploads/media/98920711.pdf>>. Acesso em: 16 out. 2013.

OECD, Organization for Economic Cooperation and Development. FAO, Food Agriculture Organization of the United Nations. OECD-FAO Agricultural Outlook, p. 2007-2016, 2007.

O'HAVER, T. An Introduction to Signal Processing in Chemical Analysis. Disponível em: <<http://terpconnect.umd.edu/~toh/spectrum/Differentiation.html>>. Acesso em: 15 out. 2013.

OLIVEIRA, L. C. F. Obtenção de monoésteres metílicos (biodiesel) a partir do óleo de amendoim (*Arachis hypogaea* L.) por transesterificação em presença de catalisador ácido e básico. In: REUNIÃO ANUAL SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 30, 2007, Águas de Lindóia. **Anais eletrônicos...** Águas de Lindóia: SBQ. Disponível em:< <http://sec.s bq.org.br/cdrom/30ra/resumos/T1116-1.pdf>>. Acesso em: 16 nov. 2013.

PACHECO, F. S. **Análise do Mercado de compra de Biodiesel no Brasil.** Dissertação. 2009. Departamento de Economia. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 2009.

PARAIZO, A. Produção de Biodiesel. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina: 2005.

PARENTE E. J. S. Biodiesel: uma aventura tecnológica num país engraçado. Fortaleza: Unigráfica; 2003.

PETER, S. K. F.; GANSWINDT, R.; NEUNER, H. P.; WEIDNER, E.; **Alcoholysis of triacylglycerols by heterogeneous catalysis.** European Journal of Lipid Science and Technology, v. 104, n. 324, 2002.

PIMENTEL, V. S. B.; BELCHIOR, C. P. R. Análise e diagnose de diesel geradores operando com óleo de dendê in natura. In: ENCONTRO DE ENERGIA NO MEIO RURAL E GERAÇÃO DISTRIBUÍDA, 4.; 2002, UNICAMP, Campinas, 2004. **Proceedings...** Acesso em: 11 nov. 2013.

PINTO, A. C.; GUARIEIRO, L. L.; REZENDE, M. J.; RIBEIRO, N. M.; TORRES, E. A.; LOPES, W. A.; PEREIRA, P. A. P.; ANDRADE, J. B. **Biodiesel: An Overview.** Journal Brazilian Chemical Society , v. 16, p. 1313-1330, 2005.

PITOL, C., BROCH, D. L.; ROSCOE, R. Tecnologia e Produção: Crambe 2010. Maracaju –MS, Ed. Maracaju, 60 p., 2010.

RAEMY, A.; FROELICHER, I.; LOELIGER, J.; **Oxidation of lipids studied by isothermal heat flux calorimetry.** *Thermochim. Acta*, v. 114, n. 159. 1987.

RAHMAN, N. A. A.; OLUTOYE, M. A.; HAMEED, B. H. **Synthesis of methyl esters from palm (*Elaeis guineensis*) oil using cobalt doped MgO as solid oxide catalyst.** Bioresource Technology, v. 102, p. 9749-9754, 2011.

RAMALHO, H. F.; SUAREZ, P. A. Z. A Química dos Óleos e Gorduras e seus Processos de Extração e Refino. **Revista Virtual Química**, v. 5, n. 1, p. 2-15, 2013.  
 RAMALHO, V. C., JORGE, N. **Antioxidantes utilizados em óleos, gorduras e alimentos gordurosos**. *Química Nova*, v. 29, n. 4, p. 755-760, 2006.

RAMPIN, M. A. **Síntese de ésteres etílicos obtidos a partir dos óleos de mamona e soja utilizando a lipase imobilizada de *Thermomyces lanuginosus* (*Lipozyme tl Im*)**. 2007. 263 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade de São Paulo. São Paulo, 2007.

REZENDE, M. J. C.; FARIA, R. C. DE M.; De OLIVEIRA, C. H.; PINTO, A. da C.; *Resumos do 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás*, 2005. Salvador, Brasil.

RODRIGUES, H. de S. **Obtenção de ésteres etílico s e metílicos, por reações de transesterificação, a partir do óleo da palmeira Latino Americana macaúba - *Acrocomia aculeata***. 2007. 241 f. Tese (Doutorado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade de São Paulo. Ribeirão Preto, 2007.

ROSSET, I. G. **Produção de biodiesel empregando biocatálise via reações de esterificação e transesterificação**. 2011. 152 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade de São Carlos. São Carlos, 2011.

SANIBAL, E. A. A.; FILHO, J. M. Perfil de ácidos graxos trans de óleo e gordura hidrogenada de soja no processo de fritura. **Ciênc. Tecnol. Aliment.**, v. 24, n. 1, p. 27-31, 2004.

SANTOS, J. R. J. **BIODIESEL DE BABAÇU: Avaliação Térmica, Oxidativa e Misturas Binárias**. 2008. 103 f. Tese (Doutorado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa, 2008.

SANTOS, N. A., DAMASCENO S. S., ARAÚJO, P. H. M., MARQUES V. C., ROSENHAIM R., FERNANDES JR, V. J., QUEIROZ, N., SANTOS, L. M. G., MAIA, A. S.; SOUZA A. G. **Caffeic acid: an efficient antioxidant for soybean biodiesel contaminated with metals**. *Energy & Fuels*, v. 25, n. 9, p. 4190-4194, 2011.

SARMA, A. K.; CHOUHAN, A. P. S. **Modern heterogeneous catalysts for biodiesel production: a comprehensive review**. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 15, p. 4378-4399, 2011.

SHAHABUDDIN, M.; KALAM, M. A.; MASJUKI, H. H.; BHUIYA, M.M.K.; MOFIJUR, M. **An experimental investigation into biodiesel stability by means of oxidation and property determination**. *Energy*, v. 44, n. 1, p. 612-622, 2012.

SHARMA, B. K.; STIPANOVIC, A. J. **Development of a new oxidation stability test method for lubricating oils using high-pressure differential scanning calorimetry**. *Thermochim. Acta*, v. 402, pp.1-18, 2003.

SILVA, F. A. M.; BORGES, M. F. M.; FERREIRA, M. A.; **Métodos para avaliação do grau de oxidação lipídica e da capacidade antioxidante.** Quim. Nova, v. 22, n.1, p. 94-103, 1999.

SILVA, T. R. B., LAVAGNOLLI, R. F.; NOLLA, A. **Zinc and phosphorus fertilization of crambe (*Crambe abyssinica* Hoechst).** Journal of Food, Agriculture & Environment, v. 9, n. 1, pp. 264-267, 2011.

SILVA, E. S.; MARTA M. CONCEIÇÃO, M. M.; CAVALCANTI, E. H. S.; FERNANDES JR., V. J.; MEDEIROS, A. C. D.; SOUZA, A. G. **Analysis of thermal and oxidative stability of biodiesel from *Jatropha curcas* L. and beef tallow.** J Therm Anal Calorim., DOI 10.1007/s10973-012-2697-4, p. 1-6, 2012.

SINGH, S. P.; SINGH, D. **Biodiesel production through the use of different sources and characterization of oils and their esters as the substitute of diesel: A review.** Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 14, n.1, p. 200-216. 2010.

SOARES, G. F. W.; VIEIRA, L. S. R.; NASCIMENTO, M. V. G. Operação de um grupo gerador diesel utilizando óleo vegetal bruto como combustível. In: ENCONTRO DE ENERGIA NO MEIO RURAL, 3, 2000, Campinas. **Proceedings...** Acesso em: 22 set. 2013.

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

SUAREZ, P. A., MENEGHETTI, S. M. **70º Aniversário do biodiesel em 2007: Evolução histórica e situação atual no Brasil.** Química Nova, v. 30, p. 2068-2071, 2007.

SUPPALAKPANYA, K.; RATANAWILAI, S.B.; TONGURAI, C. **Production of ethyl ester from crude palm oil by two-step reaction with a microwave system.** Fuel, v. 89, p. 2140-2144, 2010.

TOLEDO, M. C. F.; ESTEVES, W.; HARTMANN, E. M.; **Eficiência de antioxidantes para óleo de soja. Ciências e tecnologia de alimentos.** Ciênc. Tecnol. Aliment., v. 5, n. 1, 1985.

TOMAZIN JUNIOR, C. **Extração de óleo de soja com etanol e transesterificação etílica na miscela.** 2008. 64 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Programa de Pós-Graduação em Ciências, Universidade de São Paulo. Piracicaba, 2008.

TORRES, E. A. Avaliação de um motor do ciclo diesel operando com óleo de dendê para suprimento energético em comunidades rurais. In: ENCONTRO DE ENERGIA NO MEIO RURAL, 3., 2000, Campinas. **Proceedings...** Acesso em: 22 out. 2013.

- VICENTE, G.; MATINEZ, M.; ARACIL, J. **Optimisation of integrated biodiesel production. Part I. A study of the biodiesel purity and yield.** Bioresour. Technol., v. 98, n. 1724, 2007.
- VITORINO, B. A. F.; NEFF, F. H.; MELCHER, E. U. K; LIMA, A. M. N. **Determinação da estabilidade oxidativa de biocombustíveis.** Anais do XIX Congresso Brasileiro de Automática, CBA 2012.
- WAZILEWSKI, W. T., BARICCATTI, R. A., MARTINS, G. I., SECCO, D., SOUZA, S. N. M., ROSA, H. A.; CHAVES, L. I. **Study of the methyl crambe (*Crambe abyssinica* Hochst) and soybean biodiesel oxidative stability.** Industrial Crops and Products, v. 43, p. 207-212, 2013.
- YIN, X.; MA, H.; YOU, Q.; WANG, Z.; CHANG, J. **Comparison of four different enhancing methods for preparing biodiesel through transesterification of sunflower oil.** Applied Energy, v. 91, p. 320-325, 2012.
- YUSUF, N. N. A. N., KAMARUDIN, S. K. AND YAAKUB, Z. **Overview on the current trends in Biodiesel production.** Energy Conversion and Management, v. 52, p. 2741-2751, 2011.
- ZAGONEL, G. F.; RAMOS, L. P. Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleos vegetais. **Revista de Química Industrial**, v. 717, 2001.
- ZANETTE, A. F. **Estudo da transesterificação do óleo de pinhão manso empregando catalisadores heterogêneos.** 2010. 107 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Toledo, 2010.