



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**“INFLUÊNCIA DAS PROPRIEDADES FLUIDODINÂMICAS NA MATRIZ DO
BIODIESEL METÁLICO E SUAS MISTURAS DIESEL/BIODIESEL DE ÓLEO DE
PEIXE”**

ANDRÉA SUAME GOUVÊA COSTA PONTES



JOÃO PESSOA- PB/ BRASIL

SETEMBRO DE 2010



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

“INFLUÊNCIA DAS PROPRIEDADES FLUIDODINÂMICAS NA MATRIZ DO BODIESEL METÁLICO E SUAS MISTURAS DIESEL/BODIESEL DE ÓLEO DE PEIXE”

ANDRÉA SUAME GOUVÊA COSTA PONTES

Dissertação apresentada ao Programa de Pós Graduação em Química, do Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal da Paraíba, em cumprimento às exigências para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientadores: Prof. Dr. Antônio Gouveia de Souza

Prof. Dr. José Rodrigues Carvalho Filho

#Bolsista CAPES

**JOÃO PESSOA / PB
SETEMBRO DE 2010**

P814i

Pontes, Andréa Suame Gouvêa Costa.

Influência das propriedades fluidodinâmicas na matriz do biodiesel metílico e suas misturas diesel/biodiesel de óleo de peixe / Andréa Suame Gouvêa Costa.-- João Pessoa, 2011. 93f. : il.

Orientadores: Antônio Gouveia de Souza, José Rodrigues Carvalho Filho

Dissertação (Mestrado) – UFPB/CCEN

1. Química. 2. Biodiesel. 3. Óleo de peixe. 4. Propriedades de fluxos. 5. Misturas binárias. 6. Temperatura.

UFPB/BC

CDU: 54(043)

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais como forma de reconhecimento e gratidão por tudo que eles representam, fizeram e fazem por mim.

AGRADECIMENTOS

- Agradeço, primeiramente, a Deus por toda coragem e força para o desenvolvimento desse trabalho. E quando cansada me colocou em seus braços;
- Aos meus familiares em particular a minha mãe, meu pai e meu irmão, por nunca desistirem de mim, pelo incentivo e pelas orações da minha amada Mãe-Amiga que faz tudo para melhorar a minha vida;
- Ao meu Dundungo (Luis), que em todos os momentos esteve presente incentivando, amando e rezando. E por demonstrar que nossa relação não só de amor é composta, mas da ciência do biodiesel e formatações também, quando estou com ele encontro comigo mesma;
- Ao Prof, Dr. Gouveia, pela orientação e pela capacidade de proporcionar as condições para o desenvolvimento deste trabalho;
- Ao Prof. Dr. José Rodrigues, pelo total apoio e valiosíssimas discussões da química desse trabalho, sua presença é um presente da ciência celeste;
- Aos professores Dr. Ary, Dra. Marta Maria, Dra. Marta Célia, Dr. Soledade e Dra. Ieda pelos conhecimentos passados e disponibilidade, exemplos de profissionalismo a presença de vocês fazem diferença na ciência;
- Aos Prof. Dr. José Régis de Botelho (in *memorian*), Dra Antonia Lucia e Dra Neide Queiroz pelas inúmeras contribuições, troca de experiências e proveitosas discussões nas reuniões de biodiesel;
- Aos membros da pré-defesa Prof. Petrônio e Prof.^a Ilda por todas as sugestões, críticas construtivas para o enriquecimento do trabalho;
- Aos técnicos do LACOM, Lúcia e Rogério, pela realização das análises, troca de experiência e pela agradável convivência;
- Ao Gerente Técnico (Raul) e de Qualidade (Nataly) pela troca de conhecimento;
- Aos amigos do LACOM, Sarinha, Eide, Evaneide, Manoel, Docinho (Andréa Melo), Marco Aurélio, Minha Irmã (Luzenir), Tibau, Verônica,

Daniele, Márcia, Poli, Christiano, Anderson Rios e Vasco pelas efetivas contribuições os levarei em meu coração, o LACOM não seria o mesmo sem vocês;

- Aos amigos, Flávio, Dany Acioli, Leylyane Lucena, Andréa Miranda, Alyne Fernandes, Clenilma e Dani pela presença de vocês em minha vida, contribuição na estética do trabalho (mesmo não sendo da área), prestatividade e palavras de conforto que refletiram diretamente no bom êxito do desenvolvimento do trabalho;
- Aos colegas do grupo de biodiesel, Petrucio, Lécia, Prof. Graça, Gabriel, Anderson Eduardo, Marcel, Pedro, Flavia, Jandilson e Rosa pelo companheirismo e convivência agradável;
- Aos colegas de cerâmica e de alimentos do LACOM pela convivência agradável;
- Aos professores do programa da pós-graduação em química e a Marcos Pequeno pela amizade e companheirismo;
- A CAPES pela bolsa concedida e a todos que contribuíram direto ou indiretamente para realização desse trabalho.

“A partir do meu primeiro passo sinto que começo a vencer, por isso eu vou tentar sempre e acreditar que sou capaz e ter coragem de seguir em busca dos meus objetivos, pois tenho a plena certeza que Deus estará comigo sempre.
Isso é só o começo”

Andréa Suame Gouvêa Costa Pontes

Título: “INFLUÊNCIA DAS PROPRIEDADES FLUIDODINÂMICAS NA MATRIZ DO BIODIESEL METÍLICO E SUAS MISTURAS DIESEL/BIODIESEL DE ÓLEO DE PEIXE”

Autora: Andréa Suame Gouvêa Costa Pontes

Orientadores: Prof. Dr. Antônio Gouveia de Souza
Prof. Dr. José Rodrigues Carvalho Filho

RESUMO

A eficiência de um motor no processo de combustão depende, dentre outros fatores, da viscosidade do combustível. Uma alta viscosidade diminui a volatilização implicando em uma combustão incompleta. O biodiesel adicionado ao diesel mineral induz em melhorias nas suas características no que diz respeito às emissões dos gases resultantes da combustão para a atmosfera. Quedas bruscas na temperatura ambiente são responsáveis pelo aumento da viscosidade e pela cristalização de ésteres graxos componentes do biodiesel interferindo no funcionamento do motor. Este problema não é exclusivo do biocombustível, pois o diesel convencional, composto por hidrocarbonetos saturados, em baixas temperaturas tendem a formar cristais. Para minimizar essa limitação o biodiesel oriundo de óleo peixe em misturas com o diesel, pode melhorar as propriedades fluidodinâmicas do combustível em diferentes condições de avaliação. As análises de CG-EM evidenciaram a presença de 31,57% de linoleato de metila, como componente majoritário do biodiesel de peixe. Os espectros na região do infravermelho indicaram a eficácia da reação de transesterificação e obtenção do éster através da rota metílica na presença no catalisador básico (KOH). A partir das curvas de viscosidade em função da temperatura, observou-se que as misturas binárias apresentam perfil semelhante ao do diesel, com redução brusca na viscosidade com o aumento da temperatura na faixa de 5 a 15 °C. Esse evento é evidenciado nas curvas de resfriamento TMDSC no processo de fusão seguido de formação de cristais, temperatura de fusão e congelamento, que foram correlacionadas com as técnicas de fluxo. A adição gradual de biodiesel não provocou alterações significativas nos pontos de fluidez e névoa. Para o biodiesel puro observou-se acentuada diminuição da temperatura, e isso é explicado pela presença de ésteres insaturados em geometria “Z” em sua composição, o que dificulta o empacotamento entre as moléculas. O aumento da concentração do éster na matriz do diesel confere um aumento no consumo e na viscosidade do combustível, permanecendo dentro dos limites permitidos (ANP). A partir dos resultados, conclui-se que o biodiesel de óleo de peixe e as misturas diesel/biodiesel são uma alternativa para o uso em motores do ciclo Diesel.

Palavras-Chaves: Biodiesel, óleo de peixe, Propriedades de Fluxos, Misturas Binárias, Temperatura.

Title: "INFLUENCE OF THE FLUID DYNAMIC PROPERTIES IN METHYL BIODIESEL MATRIX FROM FISH OIL AND THEIR DIESEL/BIODIESEL MIXTURES."

Author: Andréa Suame Gouvêa Costa Pontes

Advisers: Prof. Dr. Antônio Gouveia de Souza
Prof. Dr. José Rodrigues Carvalho Filho

ABSTRACT

The efficiency of an engine during the combustion process depends, among other factors, on the viscosity of the fuel. A high viscosity decreases the fuel volatilization resulting in an incomplete combustion. The biodiesel added to diesel fuel leads to improvements in their characteristics with respect to combustion gases emissions to the atmosphere. Sudden drops in temperature are responsible for increasing the viscosity and crystallization of fatty esters of biodiesel components causing damage in the engine. This concerns to both, biodiesel and mineral diesel, because the later is composed by saturated hydrocarbons which tend to form crystals at low temperature. To minimize this limitation biodiesel from fish oil blended with diesel, can improve the fluid dynamic properties of the fuel in different conditions of evaluation. GC-MS analysis revealed the presence of 31.57% of methyl linoleate as the major component of biodiesel from fish. The infrared spectra indicated the efficacy of transesterification reaction to obtain the methyl ester. From the viscosity curves as a function of temperature, was observed that the binary mixtures shown a similar profile to that of diesel, a sharp reduction in viscosity with increasing temperature in the range 5-15 ° C, this event is evidenced in the TMDSC cooling curves in the melting process followed by the formation of crystals, melting temperature and freezing, which were correlated with flow techniques. The gradual addition of biodiesel do not cause significant changes in the fluidity and fog points. To pure biodiesel was observed a sharp decrease of temperature, explained by the presence of (Δ)-unsaturated esters in its composition, which obstruct the packing between molecules. Increasing the concentration of biodiesel in the diesel matrix gives a slight increase in consumption and viscosity of the fuel remaining so within the limits allowed. In conclusion fish oil biodiesel/diesel blends are a excellent alternative for using in diesel cycle engines.

Keywords: Biodiesel, fish oil, flow properties, binary mixtures, temperature.

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	17
2.	OBJETIVO GERAL.....	21
2.1.	Objetivos específicos.....	21
3.	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	24
3.1.	Energia	24
3.2.	Matéria-Prima	25
3.2.1.	Óleos e gorduras como matéria- prima para a produção de biodiesel	28
3.2.2.	Composição química de óleos e gorduras	29
3.3.	Óleo de peixe	31
3.3.1.	Processos utilizados para extrair de óleo do peixe.	35
3.3.2.	Consumo de peixe no Brasil	35
3.4.	Biodiesel.....	37
3.4.1.	Monitoramento da qualidade do biodiesel e suas especificações	40
3.5.	Reação de transesterificação	42
3.5.1	Uso de álcool na reação de transesterificação.....	45
3.6	Misturas Binárias de biodiesel e diesel	46
3.7.	Métodos analíticos para avaliação das propriedades inerentes às estruturas moleculares contidas no biodiesel.	47
3.7.1	Destilação onde 90% do volume é recuperado.....	47
3.7.2	Reologia	47
3.7.3	Deformação de Fluidos.....	48
3.7.4	Viscosidade cinemática a 40 °C.....	50
3.7.5	Ponto de névoa, ponto de entupimento de filtro a frio e ponto de fluidez	52
4.	METODOLOGIA.....	55
4.1.	Neutralização do óleo de peixe bruto.....	55
4.2.	Síntese do Biodiesel	55
4.3.	Preparação das Misturas Binárias	57
4.4.	Propriedades Físico-Químicas do biodiesel de óleo de peixe	58
4.4.1.	Índice de Acidez	58
4.4.2.	Teor de água (Karl Fischer)	58
4.4.3.	Ponto de fulgor	58
4.4.4.	Destilação.....	59
4.4.5.	Densidade	59

4.5. Composição química do biodiesel metílico de peixe e as misturas de biodiesel/diesel.	59
4.5.1. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho.....	59
4.5.2. Cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massa – (CG/EM).....	60
4.5.3. Esterificação do óleo para injetar no cromatógrafo Erro! Indicador não definido.	
4.6. Propriedades de fluxo e Fluidodinâmicas	61
4.6.1. Viscosidade Cinemática a 40 °C.....	61
4.6.2. Ponto de Entupimento de Filtro a Frio (PEFF)	62
4.6.3. Ponto de Névoa.....	62
4.6.4. Ponto de Fluidez.....	62
4.6.5. Calorimetria Exploratória diferencial com modulação de temperatura (TMDSC)	63
4.6.6. Reologia	63
4.7. Teste de Consumo do Motor	63
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	65
5.1. Caracterização Físico-Química.....	65
5.2. Espectroscopia na Região do Infravermelho.....	67
5.2.1. Espectros do óleo de peixe e do biodiesel do óleo de peixe	67
5.2.2. Espectros de absorção do diesel e das misturas binárias (biodiesel/diesel)	68
5.3. Composição Química	69
5.4. Propriedades Fluidodinâmicas.....	70
5.4.1. Estudo Reológico.....	71
5.5. Variação da viscosidade com a temperatura	73
5.6. Viscosidade Cinemática a 40 °C.....	74
5.7. Aspectos Moleculares do biodiesel de óleo de peixe.	75
5.8. Propriedades de Fluxos	77
5.8.1. Ponto de Névoa e Fluidez.....	77
5.8.2. Ponto de Entupimento de Filtro a Frio (PEFF)	79
5.8.3. Calorimetria Exploratória com Temperatura Modulada (TMDSC)	81
5.9. Consumo do Motor	84
6. CONCLUSÃO.....	87
7. PROPOSTAS FUTURAS.....	90
8. REFERÊNCIAS	92

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1: Principais oleaginosas vegetais e seus respectivos % de óleo.....	29
Tabela 3.2: Ácidos graxos saturados e as suas principais características.	30
Tabela 3.3: Ésteres insaturados	31
Tabela 3.4: Principais ácidos graxos contidos no óleo de peixe.....	35
Tabela 3.5: Produção brasileira de tilápias por estado.....	36
Tabela 3.6: Produção de biodiesel na região Nordeste.....	38
Tabela 3.7: Especificações para o Biodiesel B100 (ANP, 2008).	41
Tabela 5.1: Análises físico-químicas do óleo de Peixe.....	65
Tabela 5.2: Caracterização físico-química do biodiesel.	66
Tabela 5.3: Proporção de ácidos graxos no biodiesel e óleo de peixe.	70
Tabela 5.4: Resultados de viscosidade absoluta para as amostras de óleo, biodiesel, diesel e misturas biodiesel/diesel.....	73
Tabela 5.5: Viscosidade cinemática das Amostras a 40 °C.	75
Tabela 5.6: Ponto de Entupimento de filtro a frio das amostras	80
Tabela 5.7: Valores das curvas de TMDSC para o biodiesel.	84

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1:	Matriz Energética Brasileira, 2008.....	24
Figura 3.2:	Diversidade de Matéria-Prima no Brasil.	26
Figura 3.3:	Matérias-primas utilizadas para produção de biodiesel	27
Figura 3.4:	Produção mundial de peixe.....	32
Figura 3.5:	Foto de órgãos internos de tilápia (vísceras).....	33
Figura 3.6:	Estrutura do ácido docosaexaenóico DHA (a) e ácido eicosapentaenóico EPA (b) contidos no óleo de peixe.	34
Figura 3.7:	Produção nacional de biodiesel durante os últimos 5 anos.	38
Figura 3.8:	Reação de transesterificação.....	43
Figura 3.9:	Mecanismo básico da reação de transesterificação.	44
Figura 3.10:	Lavagem do biodiesel	45
Figura 3.11:	Fluxo entre duas placas paralelas para explicar a viscosidade de um líquido.	48
Figura 3.12:	Classificação dos fluidos.....	50
Figura 3.13:	Interações intermoleculares dos principais grupos funcionais presentes nas moléculas do diesel (a), biodiesel (a-c) e forças intermoleculares (b).	51
Figura 4.1:	Vidraria utilizada na reação.....	56
Figura 4.2:	Fluxograma com o esquema ilustrativo da síntese do biodiesel.....	57
Figura 4.3:	Esquema ilustrativo da preparação das misturas binárias.....	58
Figura 4.4:	Figura ilustrativa do equipamento viscosímetro usado para a medida da viscosidade cinemática.....	61
Figura 5.1:	Valores para as quantidade água nas misturas e no biodiesel puro.....	67
Figura 5.2:	Espectroscopia na região do infravermelho: óleo de peixe (a), biodiesel (b).....	68
Figura 5.3:	Espectroscopia na região do infravermelho: diesel e misturas binárias (a), (b), mostrando o aumento da intensidade do sinal ao longo da série.	69
Figura 5.4:	Proporção de ácidos graxos majoritário presentes na amostras.	70

Figura 5.5:	Comportamento reológico das amostras analisadas: óleo de peixe, biodiesel, diesel e amostras binárias.	72
Figura 5.6:	Comportamento da viscosidade com a variação de temperatura: (a) óleo de peixe, biodiesel e diesel (b) misturas binárias.	73
Figura 5.7:	Estudo do comportamento das misturas binárias: Etapas da destilação	76
Figura 5.8:	(a) Ponto de Fulgor das amostras, (b) Massa Específica das amostras.	77
Figura 5.9:	Propriedades de Fluxo das amostras.	78
Figura 5.10:	Aparência das amostras (a) e (c) antes do resfriamento diesel e biodiesel, (b) e (d) após o resfriamento diesel e biodiesel respectivamente.	79
Figura 5.11:	Aparência das amostras (a) e (c) antes do resfriamento diesel e biodiesel, (b) e (d) após o resfriamento diesel e biodiesel respectivamente.	81
Figura 5.12:	Curvas de resfriamento das amostras de diesel, B5 e B50.	82
Figura 5.13:	Valores das curvas TMDSC das amostras.	83
Figura 5.14:	Curvas do TMDSC para o biodiesel	84
Figura 5.15:	Consumo do motor das amostras.	85

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- ANP** – Agência Nacional de Petróleo Gás Natural e Biocombustíveis;
- AOCS** – American Oil Chemists' Society;
- ASTM** – American Society for Testing and Materials;
- MME** – Ministério de Minas e Energia – Governo Federal;
- ABNT** - Associação Brasileira de Normas Técnicas;
- DHA** – Ácido Docosaenoico;
- EPA** – Ácido Eicosapentaenoico;
- ISO** - International Organization for Standardization;
- NaOH** – Hidróxido de Sódio;
- KOH** – Hidróxido de Potássio;
- TMDSC**- Calorimetria Exploratória com Modulação de Temperatura;
- PF** – Ponto de Entupimento de Filtro a Frio;
- PN** – Ponto de Névoa;
- PF** – Ponto de Fluidez;
- CG-EM** - Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massa;
- B5** – Mistura 5% de biodiesel e 95% de diesel;
- B10** – Mistura 10% de biodiesel e 90% de diesel;
- B15** – Mistura 15% de biodiesel e 85% de diesel;
- B20** – Mistura 20% de biodiesel e 80% de diesel;
- B25** – Mistura 25% de biodiesel e 75% de diesel;
- B50** – Mistura 50% de biodiesel e 50% de diesel;
- B100** – Biodiesel Puro;
- NUTEC** - Fundação Núcleo de Tecnologia Industrial do Ceará;

Capítulo I

Introdução

1. INTRODUÇÃO

A mudança do clima é o resultado de um processo de acúmulo de gases de efeito estufa na atmosfera, que está em curso desde a revolução industrial. Os países apresentam diferentes responsabilidades históricas pelo fenômeno, segundo os volumes de suas emissões antrópicas. Isto contribui para a definição, de responsabilidades comuns, que norteiam as obrigações de países desenvolvidos e por outro, de países em desenvolvimento no âmbito da Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre Mudança do Clima (CQNUMC). Cabe ao Brasil harmonizar suas ações nesse campo com os processos de crescimento sócio-econômico, no marco do desenvolvimento sustentável de acordo com o Ministério de Minas e Energia – MME (2010).

A indústria, ainda opera em grande escala com recursos energéticos não renováveis, uma vez que as principais fontes de energias derivam de combustíveis fósseis, como o petróleo, carvão mineral e o gás natural. A tecnologia disponível e a viabilidade econômica têm representado, nos últimos tempos, parâmetros fundamentais para a escolha dos sistemas de fontes de energia alternativas, com a finalidade de minimizar os impactos ambientais apresentando de maneira muito forte, como condicionante à aprovação das fontes alternativas de energia originada de utilização de recursos renováveis.

Estimular o consumo de fontes de energias alternativas demonstra um incontestável fator para o desenvolvimento responsável das nações, objetivando principalmente a preservação e a conservação do meio ambiente, bem como, as reduções das alterações climáticas atuais e futuras.

Dentre essas fontes se destaca o biodiesel que surgiu como alternativa para a substituição parcial ou total do óleo diesel, contribuindo para minimizar a dependência das importações do petróleo e a poluição ambiental. Esta fonte renovável de energia, que pode ser obtida a partir de óleos vegetais ou rejeitos gordurosos, vem sendo amplamente pesquisada em diversos países (MENG, 2008).

O biodiesel produzido no Brasil, qualquer que seja a fonte de sua matéria-prima, deve atender alguns parâmetros de qualidade que assegurem o seu uso. As propriedades do biodiesel são fortemente influenciadas pelas

características individuais dos ésteres graxos que formam esse combustível (KNOTHE, 2005).

O Brasil possui uma diversidade de matérias-primas e por ser um país tropical, com dimensões continentais, tem como desafio o aproveitamento das potencialidades regionais para a produção de biodiesel. Isso é válido tanto para culturas já tradicionais, como a soja, o amendoim, o girassol, a mamona e o dendê, quanto para alternativas novas, como o pinhão manso, o nabo forrageiro, o pequi, o buriti, a macaúba e uma grande variedade de oleaginosas e gorduras a serem exploradas (CANDEIA, 2009). O biodiesel proveniente de rejeitos gordurosos, tais como, vísceras de peixe são ambientalmente e economicamente mais vantajosos que um biodiesel obtido a partir do óleo vegetal refinado por não competir com a alimentação humana e aproveitar um resíduo usualmente descartado no meio ambiente. A produção e uso do biodiesel representam o desenvolvimento de uma fonte energética sustentável sob os aspectos ambiental, econômico e social (CURI, 2009).

A indústria do pescado representa um potencial, pois seus descartes podem ser facilmente transformados em produtos com aproveitamento mercadológico. Os resíduos gerados pelo processo de beneficiamento de pescado apresentam como potencialidade para uma recuperação de materiais e energia dentro da cadeia produtiva da pesca. No entanto, devido à atual forma como estão sendo dispostos e armazenados nas empresas de beneficiamento, estes resíduos acabam sendo rapidamente degradados pela ação bacteriana, afetando sensivelmente a qualidade deste material e limitando uma variedade de possibilidades para elaboração de subprodutos (STORI, 2000). Para isso se destaca a indústria de biodiesel como uma boa opção de mercado para o aproveitamento do óleo extraído a partir dos resíduos gerados pela indústria de beneficiamento de peixe.

O conjunto de interesses em torno dos biocombustíveis, resumidos no tripé energético-ambiental-social, impõe a necessidade de uma visão estratégica do processo de inserção de novas alternativas, como o biodiesel, de forma a aproveitar as potencialidades da agricultura, pecuária e piscicultura como produtora de energia limpa e renovável, respeitando as restrições impostas pelo seu intransferível papel de produzir alimentos.

Baseado no panorama apresentado, este trabalho teve como objetivo analisar o perfil da conformidade do biodiesel metílico de óleo de peixe e suas respectivas misturas binárias.

Capítulo II

Objetivo

2. OBJETIVO GERAL

Este trabalho tem como objetivo analisar o perfil da conformidade do biodiesel metílico de óleo de peixe e suas misturas binárias nas proporções B5, B10, B15, B20, B25 e B50% em altas e baixas temperaturas, bem como avaliar suas propriedades de fluxo, reológicas, espectroscópicas e fluidodinâmicas.

2.1. Objetivos específicos

- Obter por meio da transesterificação homogênea alcalina o biodiesel metílico a partir do óleo de peixe;
- Caracterizar o óleo de peixe através da técnica do índice de acidez;
- Submeter o óleo de peixe ao processo de purificação;
- Preparar e caracterizar as misturas diesel/biodiesel: B5, B10, B15, B20, B25 e B50%.
- Determinar o perfil cromatográfico dos ácidos graxos do óleo de peixe e do biodiesel por CG/EM, além de suas propriedades físico-químicas;
- Caracterizar o óleo, biodiesel, e misturas diesel/biodiesel por técnicas espectroscópicas;
- Avaliar o comportamento carburante das misturas biodiesel/diesel em temperatura as misturas B5, B10, B15, B20 e B25% através das etapas de evaporação da destilação e o ponto de fulgor;
- Avaliar a influência do biodiesel na matriz do diesel através da viscosidade cinemática, dinâmica absoluta e massa específica;
- Analisar a influência da temperatura das amostras através do viscosímetro;
- Determinar o comportamento reológico do óleo, biodiesel e misturas (biodiesel/diesel).
- Determinar o ponto de névoa, fluidez e ponto de entupimento de filtro a frio das amostras de biodiesel e de suas misturas B5, B10, B15,

B20, B25 e B50%. A amostra B50 foi desenvolvida a fim de confirmar o comportamento das tendências dadas pelas técnicas citadas acima;

- Determinar os pontos de fusão, cristalização das amostras significativas: B5, B50 e B100% por Calorimetria exploratória com modulação de temperatura (TMDSC)
- Testar a eficiência do biodiesel e das misturas diesel/biodiesel em motor ciclo diesel.

Capítulo III

Fundamentação Teórica

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1. Energia

Economicamente, a energia é um recurso natural. Como tal, é um bem escasso, com limites. Apesar de que a energia está em todas as partes, em todos os corpos, só constitui um recurso quando seu aproveitamento é viável com a tecnologia atual. A Figura 3.1 ilustra a atual Matriz Energética Brasileira, segundo MME, (2008) e revela o quão diversificado é o Brasil, quanto à disponibilidade de fontes alternativas de energia limpa ou renovável.

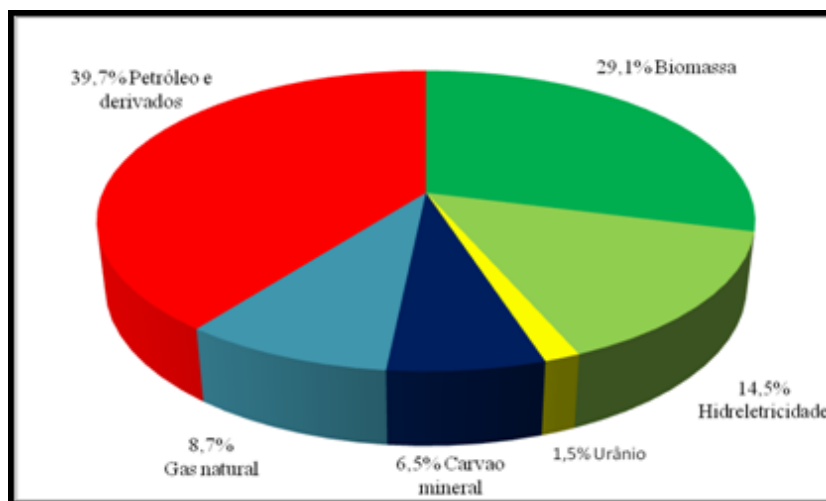


Figura 3.1: Matriz Energética Brasileira, 2008

Fonte: Adaptado dos dados da MME (2008)

A energia é basicamente, a capacidade de se realizar trabalho. Isso significa a capacidade de transformar e colocar em movimento. Existe energia devido à posição, movimento, a composição química, a massa, a temperatura e outras propriedades da matéria. A energia está em todas as partes, não cria, não destrói, mas sim, pode ser transformado de uma forma a outra.

Suprir a demanda energética mundial tem sido um grande desafio para nossa sociedade (SCHUCHARDT *et al.*, 2007). A contínua elevação do preço do barril de petróleo e as questões ambientais associadas à queima de combustíveis fósseis também têm contribuído para colocar a humanidade frente à necessidade de novas fontes de energias renováveis. O uso em larga

escala da energia proveniente da biomassa é apontado como uma grande opção que poderia contribuir para o desenvolvimento sustentável nas áreas ambiental, social e econômica (ANP, 2008). Antes mesmo do diesel de petróleo e os óleos vegetais foram testados e utilizados como combustíveis nos motores do ciclo diesel. Por razões tanto econômicas quanto técnicas, estes deram lugar ao diesel de petróleo (GALVÃO, 2007). O baixo preço e a oferta dos derivados de petróleo, na época, influenciaram decisivamente na escolha pelo diesel mineral.

Com a expansão da indústria do petróleo, a biomassa perdeu sua importância devido à obtenção e desenvolvimento de materiais com propriedades diferenciadas a custos competitivos (VASCONCELOS, 2009).

Cabe ressaltar que em alguns segmentos a biomassa manteve sua posição em razão da sua natureza renovável, ampla disponibilidade, biodegradabilidade ou baixo custo, como no caso das fibras de algodão e lã, da borracha natural, do etanol combustível e das tintas à base de resinas alquídicas. No entanto, o constante aumento na demanda por fontes de energia, a ampliação da consciência ecológica e o esgotamento das reservas de petróleo de fácil extração, aliado a um possível desenvolvimento econômico-social, têm incentivado pesquisas no sentido de desenvolver novos insumos básicos, de caráter renovável, para diversas áreas de interesse industrial (SANTOS, 2008).

3.2. Matéria-Prima

A escolha da matéria-prima para a produção de biodiesel depende largamente de fatores geográficos e da composição química. Dependendo da origem e da qualidade da matéria-prima, mudanças no processo de produção podem ser necessárias (KNOTHE, 2006).

No Brasil há grandes plantações de oleaginosas e ainda a disponibilidade de uma diversidade de fonte de matéria-prima, que em curto prazo, é um desafio para a cadeia do biodiesel, não apenas para sair da

dependência da soja, bem como para a inserção social a partir da diversificação nas cinco regiões, como ilustrado na Figura 3.2.



Figura 3.2: Diversidade de Matéria-Prima no Brasil.

Segundo o Boletim Mensal de Biodiesel – SRP, elaborado pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP em agosto de

2009, o óleo de soja, com 81,10%, é a matéria-prima mais utilizada na produção de biodiesel no Brasil, como pode ser observado na Figura 3.3.

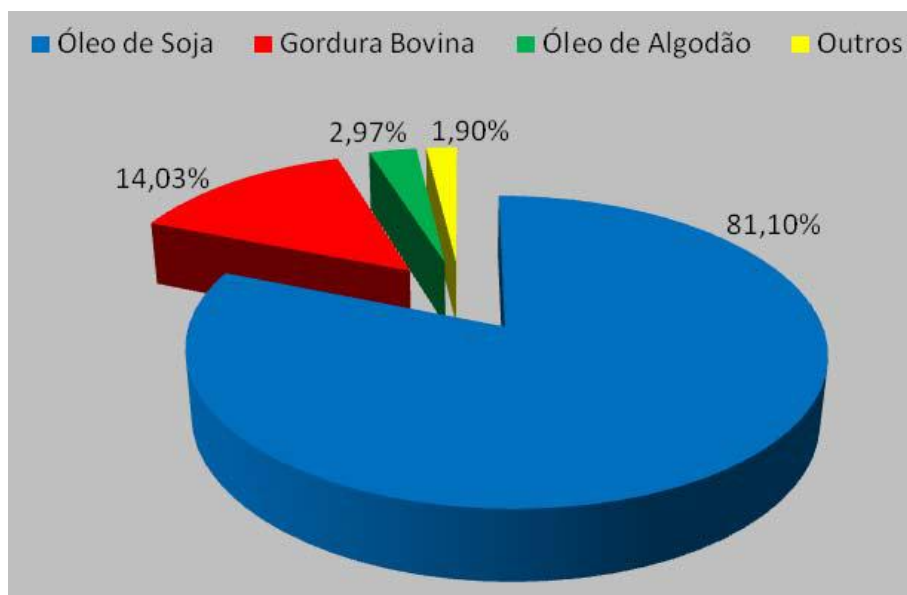


Figura 3.3: Matérias-primas utilizadas para produção de biodiesel
Fonte: Adaptado de www.anp.gov.br/biocombustiveis, 2010.

Entretanto, apesar da produção da soja ser abundante, o atual nível de suprimentos de óleo não é suficiente para abastecer de modo integral esse novo segmento do mercado, tornando viável a complementação com outras fontes de matéria graxas como a de gordura animal, a exemplo do óleo extraído das vísceras de peixe.

O Brasil é um país que apresenta uma alta diversidade em sistemas aquáticos ricos em diversidade de peixes. A piscicultura é uma atividade interessante para o pequeno e médio produtor rural por complementar a renda e proporcionar uma alimentação, podendo ainda ser uma atividade que pode ser desenvolvida em paralelo com a agricultura.

Por se tratar de um país com variações climáticas, as águas quentes do Nordeste são ideais para o cultivo e a reprodução de peixes de diferentes espécies, pois em sua maioria é resistentes a ambientes com temperaturas elevadas e com baixo teor de oxigênio. As vísceras dos peixes podem ser usadas para extrair óleos podendo ser utilizados como matéria-prima para a produção de biodiesel.

3.2.1. Óleos e gorduras como matéria- prima para a produção de biodiesel

Os óleos e gorduras são substâncias hidrofóbicas e pertencem à classe química dos lipídeos, podendo ser de origem animal, vegetal ou microbiana. A diferença entre óleos e gorduras reside exclusivamente no seu estado físico. O Conselho Nacional de Normas e Padrões para Alimentos define a temperatura de 20°C, como o limite inferior para o ponto de fusão das gorduras, classificando como óleo, quando o ponto de fusão situa-se abaixo de tal temperatura (MORETTO & FETT,1989).

Segundo Regitano-d'Arce (2006), óleos e gorduras são, solúveis em diferentes solventes orgânicos, tais como éter de petróleo, benzol, clorofórmio, acetona e sulfeto de carbono. São substâncias untuosas ao tato e à temperatura ambiente, independente de sua origem, podem se apresentar no estado líquido ou em estado semi-líquido, pastoso ou sólido.

A diferença entre óleos e gorduras, à temperatura ambiente, reside na proporção de grupos acil saturados e insaturados presentes nos triacilglicerídeos, (MORETTO e FETT, 1998). Os triacilgliceróis constituídos em grande parte por ácidos graxos saturados têm pontos de fusão altos e são sólidos à temperatura ambiente. Esses ácidos graxos podem conter entre 4 e 30 átomos de carbono, podendo ainda ser saturados, quando apresentam somente ligações simples entre carbonos, ou mono-, di-, tri- e poli-insaturados, conforme o número de ligações duplas, Essas insaturações estão separadas por dois grupos metilenos (CH₂) sob configuração espacial cis (Z), impondo uma curva rígida à cadeia de carbono, reduzindo a superfície de atração de van der Waals desorganizando a estrutura cristalina dos ácidos e reduzindo seus pontos de fusão. (SOLOMONS e FRYHLE 2006). Por isso, os triacilgliceróis com alta proporção de ácidos graxos insaturados e poli-insaturados têm pontos de fusão mais baixos.

A Tabela 3.1 apresenta a disponibilidade de oleaginosas no Brasil e seus respectivos rendimentos de óleo em tonelada por ano e as características associadas a cada espécie.

Tabela 3.1: Principais oleaginosas vegetais e seus respectivos % de óleo

Oleaginosa	% óleo	Produção (t) 2004	Característica
Soja	18 -20	2.581	Cultura temporária
Algodão	18 - 20	160.460	Cultura temporária
Girassol	35 - 45	---	Cultura temporária
Babaçu	60 - 65	----	Cultura permanente
Côco	65 - 68	21.283	Cultura permanente
Dendê	45 - 50	42.000	Cultura permanente
Caroço de palma	45 - 50	208.538	Cultura permanente
Amendoim	45 - 50	----	Cultura temporária
Colza	40 -45	-----	Cultura temporária

Existe uma grande diversidade de matéria-prima que são potenciais fontes de óleos vegetais e gorduras animais para produção de biodiesel como visto na tabela acima. No entanto, existem fatores importantes a serem considerados na escolha desta matéria-prima, como a relação entre o percentual de óleo e o rendimento por hectare, além do tipo de oleaginosa economicamente disponível.

3.2.2. Composição química de óleos e gorduras

Triacilglicerídeos: Os óleos vegetais e gorduras animais são compostos principalmente, por moléculas denominadas triacilgliceróis, que são ésteres de três ácidos graxos ligados a um glicerol. Se caracterizam por serem insolúveis em água e solúveis em solventes orgânicos não polares (LAWSON, 1994).

Ácidos graxos livres: Componentes naturais de óleos e gorduras ocorrem em quantidades geralmente pequenas. No entanto, eles têm uma participação tão importante na constituição das moléculas dos glicerídeos e de certos não-glicerídeos, que chegam a representar até 96% do peso total dessas moléculas e, assim, contribuem nas propriedades mais características dos diferentes óleos e gorduras.

Os ácidos graxos de ocorrência natural nos óleos e gorduras, em geral, possuem uma longa cadeia constituída de átomos de carbono e hidrogênio (cadeia hidrocarbonada) e um grupo terminal, chamado “grupo carbonila”, característico dos ácidos orgânicos podendo ser saturados ou insaturados. Os ácidos graxos são compostos carboxílicos terminais (terminam com um radical carboxílico – COOH) de cadeia aberta alifática de C4 a C24 de comprimento. Podem ser saturados quando não apresentam ligações duplas ou triplas entre os átomos de carbono ou insaturados quando apresentam uma ou mais duplas, triplas ligações entre os átomos de carbono (ARANGO, 2002).

As duplas ligações entre os átomos de carbono são mais reativos que as ligações simples e podem, por exemplo, reagir com o hidrogênio para transformar-se em ligação simples. Um ácido graxo com dois ou mais ligações insaturados (poli-insaturado) é mais instável e reage com hidrogênio, oxigênio e outros elementos com mais facilidade que ácidos graxos monoinsaturados (LAWSON, 1994). Os ácidos graxos são as partes predominantes e quimicamente ativa dos triglicerídeos, determinando desta forma as propriedades físico-químicas dos mesmos.

Os ácidos graxos saturados encontrados em óleos e gorduras estão apresentados na Tabela 3.2, com suas respectivas propriedades de ponto de fusão e ebulição. Estes apresentam uma coloração branca ou levemente amarelada, de origem animal ou vegetal como a manteiga de cacau, a manteiga de coco, o sebo bovino e a banha.

Tabela 3.2: Ácidos graxos saturados e as suas principais características.

Ácido Graxo	Nº de átomos de carbono	Fórmula Molecular	Ponto de Ebulição (°C)	Ponto de Fusão (°C)
Caprilico	8	C ₇ H ₁₅ COOH	135	16,7
Caprico	10	C ₉ H ₁₉ COOH	159	31,6
Láurico	12	C ₁₁ H ₂₃ COOH	182	44,2
Mirístico	14	C ₁₃ H ₂₇ COOH	202	54,4
Palmítico	16	C ₁₅ H ₃₁ COOH	222	62,9
Estearico	18	C ₁₇ H ₃₅ COOH	240	69,6
Aráquidínico	20	C ₁₉ H ₃₉ COOH	-	75,4
Behénico	22	C ₂₁ H ₄₃ COOH	-	80
Lignocérico	24	C ₂₃ H ₄₇ COOH	-	84,2

Os ácidos graxos insaturados encontrados em óleos e gorduras, dada a relativa dificuldade de sua caracterização, são conhecidos com menos segurança que os saturados. Em geral, os ácidos graxos com grau limitado de insaturação são mais ou menos identificados. Os ácidos graxos intensamente insaturados, com quatro ou mais duplas ligação, que se encontram em óleos e gorduras marinhas, são particularmente difíceis de estudar pela facilidade com que se isomerizam ou polimerizam por ação de calor ou de agentes químicos. A Tabela 3.3 apresenta uma relação de ácidos graxos insaturados mais importantes.

Tabela 3.3: Ésteres insaturados

Ácido	Nº átomos de carbono	Nº ligações dupla	Fórmula
Miristoléico	14	1	$C_{13}H_{25}COOH$
Palmitoleico	16	1	$C_{15}H_{29}COOH$
Oleico	18	1	$C_{17}H_{33}COOH$
Linoleico	18	2	$C_{17}H_{31}COOH$
Linolénico	18	3	$C_{17}H_{29}COOH$
Araquidónico	20	4	$C_{19}H_{31}COOH$
Erúcido	22	1	$C_{21}H_{41}COOH$

3.3 Óleo de peixe

Segundo a Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura, (FAO, 2008) a captura mundial de peixes em 2006 em águas continentais superaram pela primeira vez 10 milhões de toneladas, o que representou um aumento de 12,8 % em relação aos dados de 2004. A Figura 3.4, ilustra a distribuição da produção por continente de águas continentais no ano de 2006, de acordo com os dados da FAO, (2008).

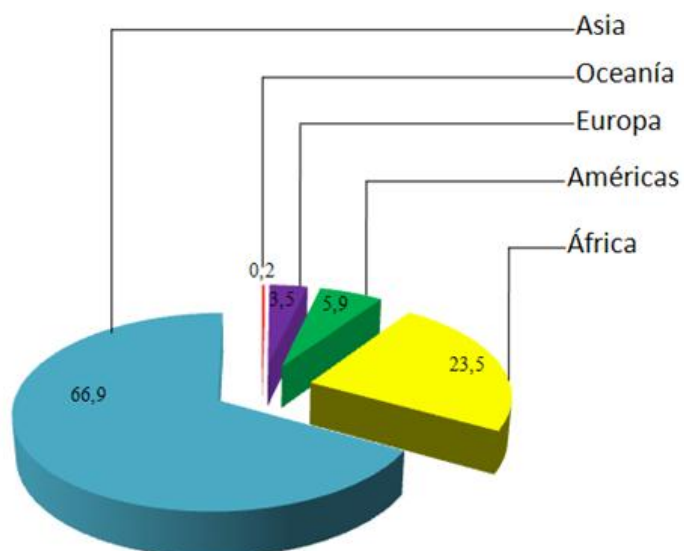


Figura 3.4: Produção mundial de peixe.
Fonte: Adaptado de dados de FAO, 2008

Estima-se que a indústria pesqueira produz anualmente cerca de 67 milhões de toneladas de resíduo de pesca no mundo. Isto tornaria possível a produção de aproximadamente 36 milhões de litros de biodiesel, o que além de gerar energia diminuiria uma série de problemas econômicos, sociais e ambientais (RODRIGUES, 2008).

No Brasil, o aproveitamento de resíduos de pescados é pequeno. Aproximadamente 50% da biomassa são descartadas durante o processo de enlatamento ou em outras linhas de produção, como a filetagem (PESSATTI, 2001).

O termo resíduo de pesca refere-se a todos os subprodutos e sobras do processamento de alimentos que são de valor nutricional relativamente baixo (OETTERER, 2006). No caso do pescado, o material residual pode ser constituído de carne escura, peixes fora do tamanho ideal para consumo, resíduos obtidos nos processos de filetagem ou outros processos como fígado cabeças, carcaças, pele, vísceras, (OETTERER, 2002 e VISENTAINER *et al.*, 2003a). Os resíduos produzidos pelas indústrias pesqueiras acabam se tornando um sério problema ambiental, podendo gerar potenciais fontes poluidoras de recursos hídricos, do solo e do ar (PESSATTI, 2001). Uma alternativa viável para o aproveitamento dos resíduos é a fabricação da silagem

de pescado, um produto de fácil elaboração, estável e de grande utilidade para alimentação animal e óleo (ARRUDA *et al.*, 2006). Na figura 3.5 ilustra os órgãos que constituem as vísceras de tilápia com os órgãos que constituem as vísceras do mesmo.

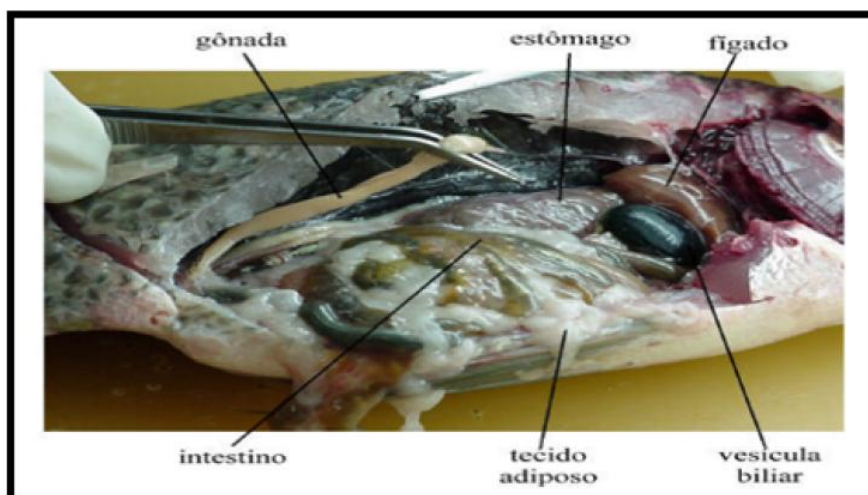


Figura 3.5: Foto de órgãos internos de tilápia (vísceras)

Por isso os aproveitamentos de resíduos de peixes diminuem o risco de poluição ambiental, já que os resíduos gerados pelas indústrias acabam se tornando fontes poluidoras. Além disso, o melhor gerenciamento dos resíduos de pescado tende a contribuir para o aumento do consumo de proteína animal, já que diversas tecnologias têm surgido com possíveis utilizações dos resíduos como fontes alimentares e com boa aceitabilidade (STORI *et al.*, 2002).

O óleo de peixe é normalmente usado na produção de medicamentos e estes são extraídos dos peixes marinhos (MOURA 2006). Ele apresenta uma coloração que varia do amarelo forte ao âmbar, com sabor e odor característicos. O interesse pelo óleo de peixe sempre existiu e as pesquisas em torno de seus benefícios se concentraram no fato de os esquimós, que tinham uma dieta com bastante gordura apresentarem baixo índice de doenças cardíacas. Para ser uma boa matéria-prima para a fabricação de óleo de peixe rico em Ômega 3 (ácido Linolênico), é necessário que o peixe seja de origem marinha, de águas frias e profundas. Várias espécies de peixes podem ser utilizadas, entre elas a sardinha, o atum e o salmão (LIN, 2009).

As principais cadeias de ácidos graxos poli-insaturados contidos no óleo de peixe são o ácido eicosapentaenóico (C20:5) conhecido pela sigla EPA e o DHA docosahexaenóico (C22:6). Estes dois ácidos são considerados os responsáveis pela proteção contra as doenças cardíacas (LEITE, 2006; ENCINAR, 1999). A Figura 3.6 mostra as estruturas desses ácidos assim como as posições das insaturações nessas cadeias.

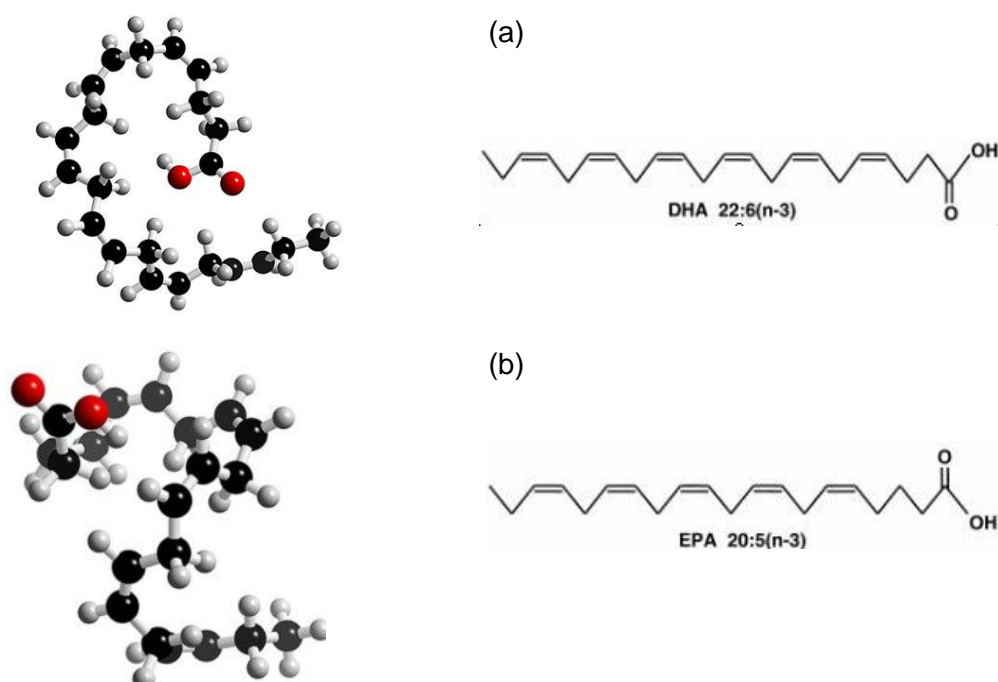


Figura 3.6: Estrutura do ácido docosaexaenóico DHA (a) e ácido eicosapentaenóico EPA (b) contidos no óleo de peixe.

Além de ter aplicação na saúde humana, o óleo de peixe também é muito utilizado e apreciado na fabricação de ração para animais como cães, gatos, camarões, etc (EL-MASHAD, 2008). Assim também como proteger equipamentos que ficam submersos em água, proteção de madeiras, alimentos e medicamentos para animais, entre outros. A Tabela 3.4 mostra os principais ácidos graxos contidos no óleo de peixe.

Tabela 3.4: Principais ácidos graxos contidos no óleo de peixe.

Ácidos graxos	Estruturas	Valores de referências (%)
Ácido Mirístico	C14:0	04-12
Ácido Palmítico	C16:0	09-22
Ácido Palmitoléico	C16:1	06-13
Ácido Esteárico	C18:0	02-07
Ácido Oléico (Ômega 9)	C18:1	07-17
Ácido Linoléico (Ômega 6)	C18:2	01-03
Ácido linolênico (Ômega 3)	C18:3	0,4-1
Ácido Eicosapentaenóico (EPA)	C20:5	09-35
Ácido Docosahexaenóico (DHA)	C22:6	04-13
Outros	-	01-14

Fonte: Campestre, 2009.

A aquicultura nacional em 2001 produziu aproximadamente, 210.000 t/ano, incluindo peixes, moluscos e crustáceos – valor extremamente baixo quando comparado ao real potencial do setor. Dessa produção, os peixes de água doce – concentrados em carpas, tilápias e bagres – contribuem com mais de 85% do total cultivado. Os restantes 15% correspondem basicamente a camarões marinhos e mexilhões (Embrapa, 2007).

3.3.1. Processos utilizados para extrair de óleo do peixe.

Independentemente da espécie do peixe disponível, o óleo de peixe é extraído com aplicação de vapor, para liberação do óleo dos tecidos. Após a obtenção do óleo bruto, promove-se o processo de refino, semelhante ao dos óleos vegetais. A qualidade dos óleos marinhos brutos é menos uniforme do que a dos óleos vegetais brutos sendo necessário um cuidado maior na manipulação da matéria-prima (BIMBO e CROWTHER, 1991).

3.3.2. Consumo de peixe no Brasil

O consumo de pescado no Brasil é bastante variado e com grande potencial a ser desenvolvido: na região Norte, especificamente no Estado do Amazonas, o consumo per capita é de 54 kg/ano, já no Rio de Janeiro é de 16

kg/ per capita/ano, a média brasileira está ao redor de 6 kg/per capita/ano, bastante baixa quando comparado aos países europeus e americanos estimado em 10 milhões de toneladas (EMBRAPA, 2007). Contudo, há uma tendência de aumento do consumo, principalmente, através de produtos beneficiados/industrializados, tais como filés e empanados. De acordo com as previsões feitas em 2001 pelo Departamento de Pesca e Aqüicultura – DPA do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, caso sejam mantidas as taxas atuais de crescimento da aqüicultura – superiores a 15% ao ano - é possível que o Brasil, em poucos anos, alcance uma produção superior a 300.000 t/ano (EMBRAPA, 2007)

Estima-se que no período de 1996 a 2005, a produção de tilápias no Brasil cresceu em média 23% ao ano. A produção brasileira de 2005 (Tabela 3.5) ultrapassou a produção conjunta dos principais países exportadores de filé fresco de tilápia para o mercado americano (Equador, Honduras, Costa Rica e Colômbia).

Tabela 3.5: Produção brasileira de tilápias por estado.

Estado	Produção (t)	%
Ceará	18.000	26,1
Paraná	11.922	17,3
São Paulo	9.758	14,1
Bahia	7.137	10,3
Santa Catarina	7.121	10,3
Goiás	3.928	5,7
Rio Grande do Sul	2.094	3,0
Minas Gerais	2.093	3,0
Alagoas	1.944	2,8
Mato Grosso do Sul	1.925	2,8
Outros	3.156	4,6
Total	69.078	100

Fonte: IBAMA, 2009

Dentre os peixes que podem ser cultivados em cativeiro, a tilápia destaca-se por sua resistência a doenças, tolerância ao cultivo em altas densidades e em ambientes hostis e estressantes o que a tornou rapidamente

a espécie preferida pela aquicultura brasileira com uma participação de 38% no total da produção de peixes oriundos de cultivo.

A Fundação Núcleo de Tecnologia Industrial do Ceará (NUTEC) órgão ligado à administração pública estadual pesquisa o uso do óleo extraído da víscera da tilápia para fabricação de biodiesel. O estado produz por ano 18 mil toneladas de peixe (mais de 95% de tilápia) e a perspectiva em dois ou três anos é de aumentar essa produção para 30 mil toneladas anuais.

3.4. Biodiesel

O biodiesel é o produto principal obtido através da reação de transesterificação de um óleo vegetal ou gordura animal promovida por um catalisador ácido ou básico na presença de alcoóis primários de cadeia curta em excesso. Melhor definição é conforme a resolução 42/2004 da Agência Nacional do Petróleo, Gás e Biocombustíveis (ANP), que diz: quimicamente, o biodiesel é definido como um combustível composto de mono-alkilésteres de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de óleos vegetais ou de gorduras animais.

O Brasil se destaca como terceiro maior produtor de biodiesel no mundo, com uma produção anual de 1.291.800 bilhões de m³, estando na frente os países de Alemanha e EUA (ANP, 2009).

A Figura 3.7 mostra a evolução da produção de biodiesel no Brasil entre 2005 a 2009 após a implantação do Plano Nacional de Produção do Biodiesel onde se observa um crescimento significativo no volume de biodiesel produzido nesse período.

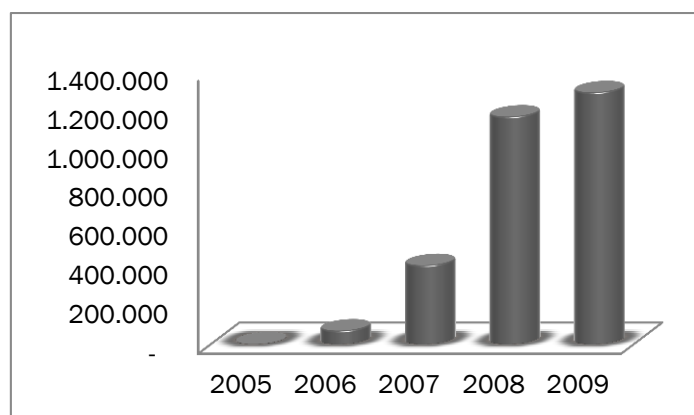


Figura 3.7: Produção nacional de biodiesel durante os últimos 5 anos.
Fonte: ANP, 2009

Na região Nordeste a produção anual de biodiesel através da rota metílica e etílica foi de 1.276,3 milhões de litros de biodiesel B100 (ANP, 2009). A maioria das usinas na região produz biodiesel está através das rotas etílica e metílica conforme pode ser observado na Tabela 3.6.

Tabela 3.6: Produção de biodiesel na região Nordeste.

Local	Rota tecnológica	Matéria-prima	Milhões litros/ano
Florianópolis/PI	Metílica e etílica	Mamona, soja, algodão pinhão –manso	81
Cratú/CE	Metílica e etílica	Mamona, soja, girassol e algodão	118,8
Iraquara/BA	Metílica e etílica	Mamona, soja, algodão e girassol	108
Candéia /BA			
Itaquiraçu/MA	Metílica e etílica	Mamona, soja, algodão e pinhão-manso	108
Simão Filho/BA	Metílica	Sebo, dendê, mamona, soja e algodão	100,5
Fortaleza/CE	Metílica	Óleos vegetais regionais e mamona	720
Quixadá/CE	Metílica e etílica	Soja e algodão	40

Fonte: ANP, 2009.

O Brasil mesmo sendo auto-suficiente em etanol segue a tendência internacional quanto à predominância da rota metílica para a produção de biodiesel. Esse panorama no âmbito nacional tende a ser gradualmente

revertido haja vista que o etanol é proveniente de uma fonte renovável e o seu uso ser ambientalmente mais adequado e, ao contrário do metanol, apresenta baixa toxicidade (DANTAS, *et al.*, 2007).

Vários trabalhos são encontrados na literatura onde relatam as diversas formas na produção de biodiesel.

CANDEIA *et al.*, (2009) realizou a síntese e caracterização dos biodieseis provenientes da transesterificação do óleo de soja com alcoóis metílico e etílico, via catálise básica, sob razão molar óleo-álcool de 6:1 (m/m), 1% de KOH, temperatura ambiente. Os parâmetros físico-químicos de ambas as amostras de biodiesel apresentaram-se dentro dos limites permitidos pela Resolução nº 7/2008 da ANP. No estudo térmico, as curvas termogravimétricas indicaram que as amostras de biodiesel são mais voláteis em relação ao óleo de soja e mais estáveis

LAPUETA *et al.*, (2009) transesterificaram óleos vegetais afim de obter o melhor desempenho durante a combustão e verificou que houve uma melhora no processo de ignição por compressão dos motores ciclo a diesel favorecendo assim uma boa combustão.

CAVALETT *et al.*, (2010) realizou estudos sobre os impactos ambientais com a emissão de CO₂ na combustão do biodiesel de soja e constataram que existiu uma minimização na emissão de CO₂ comparada com a do diesel.

LIMA *et al.*, (2007) aplicaram a transesterificação alcalina para obtenção do biodiesel de babaçu nas rotas metílica e etílica, cujos parâmetros físico-químicos apresentaram-se dentro das normas referente à ANP (Resolução da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis). A reação alcançou rendimentos em massa de 71,8% para o biodiesel metílico e 62,2% para o biodiesel etílico.

Alberta e colaboradores (2009) extraíram óleo do peixe salmão para produção de biodiesel. Em seguida armazenaram em temperatura de 28°C durante 120 dias, com o objetivo de observar a formação de ácidos graxos livres, para em seguida analisar a quantidade de ácidos graxos livres formados no óleo. Foram feitas análises da formação dos ácidos graxos livres, onde

estes ácidos foram transformando em sais de ácidos graxos, usando para isso o sal ácido cianeto de sódio (NaHNCN) dissolvido em metanol. Os resultados obtidos foram analisados através da técnica de infravermelho e em seguida foram comparando com os resultados obtidos usando a titulação titrimétrica (método da AOCS). Ambos os métodos, infra-vermelho e titrimétrico, responderam de maneira comparável. Foi observado que o método de análise usando o infravermelho foi o mais preciso e mais simples para analisar o óleo de peixe que era usado na obtenção de biodiesel. Os resultados mostraram que o óleo de salmão tem os seus ácidos graxos aumentado linearmente de 0,6% para 4,5 % em 120 dias provavelmente como resultado da oxidação do óleo.

3.4.1. Monitoramento da qualidade do biodiesel e suas especificações

O uso em larga escala da energia proveniente da biomassa é apontado como uma grande opção que poderia contribuir para o desenvolvimento sustentável nas áreas ambiental, social e econômica (TREVISSANIET *et al.*, 2007). Antes mesmo do diesel de petróleo ser utilizado, os óleos vegetais já haviam sido testados e utilizados como combustíveis nos motores do ciclo diesel.

Devido à diferença de composição entre o diesel e biodiesel, se faz necessário estabelecer padrões de qualidade do biodiesel, objetivando fixar teores limites dos contaminantes que não venham prejudicar a qualidade das emissões da queima (LAPUERTA, 2009), bem como o desempenho, a integridade do motor e a segurança no transporte e manuseio. Devem ser monitoradas também possíveis degradações do produto durante o processo de estocagem.

A qualidade do biodiesel pode sofrer variações nas suas estruturas moleculares dos seus ésteres constituintes, ou devido à presença de contaminantes oriundos da matéria-prima do processo de produção ou podem ser formados durante a estocagem do biodiesel. As estruturas moleculares dos ésteres podem variar tanto no tamanho da cadeia carbônica, quanto na

quantidade e posição de insaturações ou mesmo devido à presença de agrupamentos na cadeia. A absorção de umidade e os processos de degradação oxidativa durante o armazenamento do biodiesel contribuem para a formação de produtos primários e secundários de oxidação como, peróxidos e ácidos carboxílicos de baixa massa molecular (LÔBO *et al.*, 2009).

No Brasil, o órgão responsável por estabelecer padrões de comercialização, distribuição, qualidade e fiscalização dos combustíveis é a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis através da Resolução nº 07/2008 (ANP, 2008). Enquanto na Europa as especificações físico-químicas de qualidade para o biodiesel estão agrupadas na norma EN14214 (BIODIESEL STANDARD, 2003). Nos Estados Unidos estas são regulamentadas pela norma ASTM 6751 D (BIODIESEL STANDARD, 1999; BIODIESEL STANDARD, 2002).

As características monitoradas e os limites estabelecidos pela ANP, bem como os métodos de análise segundo as normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), American Society for Testing and Materials (ASTM) e International Organization for Standardization (ISO), são mostrados na Tabela 3.7.

Tabela 3.7: Especificações para o Biodiesel B100 (ANP, 2008).

Parâmetros	Limite	Método		
		ABNT NBR	ASTM D	EN/ISSO
Aspecto	Límp. isento de impurezas		-	-
Massa específica a 20 °C (kg m ⁻³)	850 – 900	7148, 14065	1298, 4052	3675, 12185
Viscosidade Cinemática a 40 °C (mm ² .s ⁻¹)	3,0 – 6,0	10441	445	3104
Teor de água (mg.kg ¹), máx.	500	-	6304	12937
Contaminação Total (mg.kg ¹), máx .	24	-	-	12662
Ponto de fulgor (°C), mín.	100,0	14598	93	3679
Teor de éster (% massa), mín.	96,5	15342	-	14103
Resíduo de carbono (% massa), máx.	0,050	-	4530	
Cinzas sulfatadas (% massa), máx.	0,020	6294	874	3987

Enxofre total (mg.kg ⁻¹), máx.	50	-	5453	20846, 20884
Sódio + Potássio (mg.kg ⁻¹), máx.	5	15554, 15555, 15553, 15556		14108, 14109, 14538
Cálcio + Magnésio (mg.kg ⁻¹), máx.	5	15553, 15556	-	14538
Fósforo (mg.kg ⁻¹), máx.	10	15553	4951	14107
Corrosividade ao cobre, 3h a 50°C, máx.	1	14359	130	2160
Número de Cetano	Anotar	-	613, 6890	5165
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx (°C)	19	14747	6371	116
Índice de acidez (mg KOH.g ⁻¹), máx.	0,50	14448	664	14104
Glicerina livre (% massa), máx.	0,02	15341	6584	14105, 14106
Glicerina total (% massa), máx.	0,25	15344	6584	14105
Mono, di e triglicerídeos (% massa)	Anotar	15342, 15344	6584	14105
Metanol ou etanol (% massa), máx.	0,20	15343	-	14110
Índice de iodo (g/100 g)	Anotar	-	-	14111
Estabilidade à oxidação a 110°, mín. (h)	6	-	-	14112

3.5. Reação de transesterificação

As matérias-primas usadas na produção de biodiesel apresentar alta viscosidade e baixa volatilidade, não queimam completamente, acarretando uma combustão incompleta onde há formação de resíduos que danificam os injetores de combustível do motor a diesel. Uma melhora na viscosidade pode ser obtida com transesterificação (figura 3.8), que parece ser o processo que garantem melhores resultados em termos de diminuição da viscosidade e melhorar outras características (RAMADHAS *et al.*, 2005).

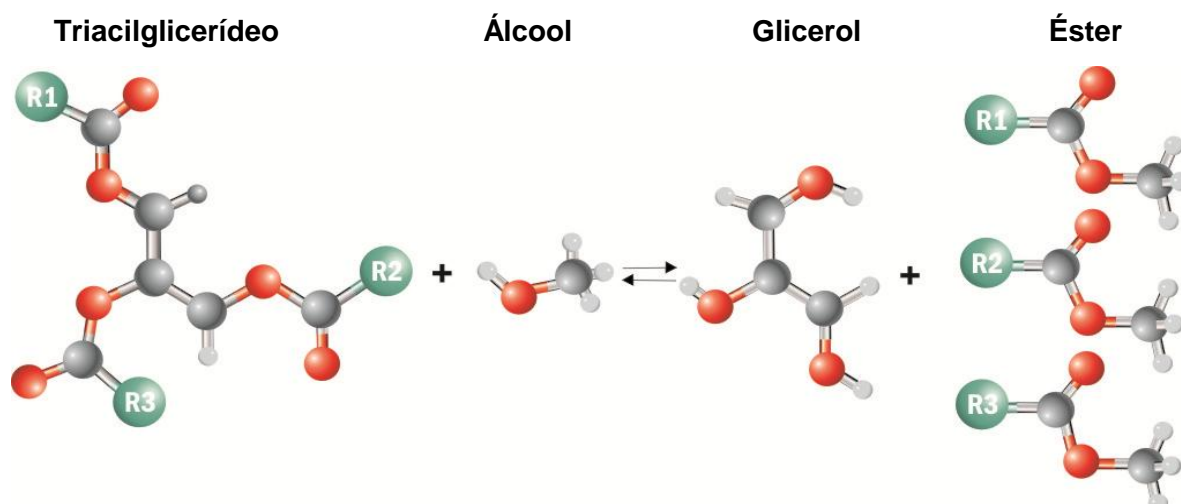


Figura 3.8: Reação de transesterificação

No Brasil, a primeira patente requerida de um processo de transesterificação foi descrita em 1980 através do documento “Processo de produção de combustíveis a partir de frutos ou sementes de oleaginosas” PI-8007957.28. O uso de hidróxido de sódio (NaOH) ou potássio (KOH) como catalisador alcalino e de ácidos, como o sulfúrico ou o clorídrico, foi descrito com o objetivo de produzir um combustível, de maneira semelhante à proposta feita por Chavanne anos antes (BERRIOS *et al.*,2008).

No geral o mecanismo de reação catalisada por base são usado os catalisadores mais ativos em escala industrial, pois além dos tempos de reação reduzidos, podem ser utilizados em baixas concentrações fornecendo altos rendimentos reacionais (> 99%) sob condições reacionais moderadas (FREEDMAN *et al.*, 1986). Considerando que com o uso deste catalisador a fase mais densa dessa reação separa facilmente da fase que contém os ésteres, o processo produtivo aplicado na indústria permite a realização de duas etapas reacionais de transesterificação, o que torna o processo ainda mais eficiente, graças ao equilíbrio reacional poder ser deslocado mais rapidamente.

Na primeira etapa, 95 a 98% dos triacilglicerídeos são transformados em monoalquil ésteres, que consiste na reação do álcool com a base formando um alcóxido e deixando o catalisador em sua forma protonada (Figura 3.9). Subseqüentemente, o ataque nucleofílico do alcóxido ocorre no grupo acila do

triacilglicerídeo gerando um intermediário tetraédrico (Equação 1.2), do qual o éster e o alcóxido correspondente no diacilglicerídeo é formado (Equação 1.3). Este desprotona o catalisador e regenera a função alcóolica no diacilglicerídeo (Equação 1.4) o qual agora está apto para reagir com a segunda molécula do álcool, começando um outro ciclo catalítico. Diacilglicerídeos e monoglicerídeos são produzidos pelo mesmo mecanismo para uma mistura de ésteres e glicerol (VARGAS *et al*, 1998).

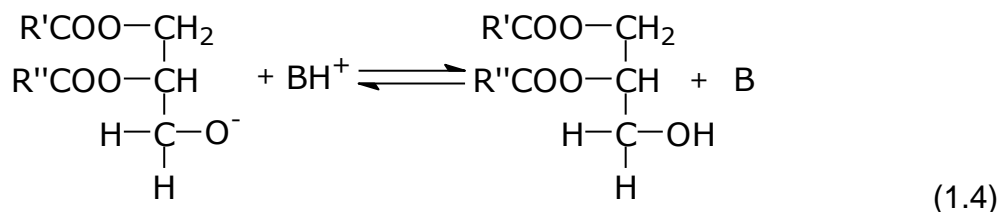
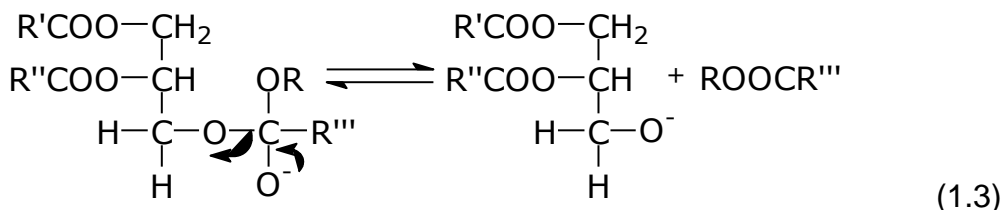
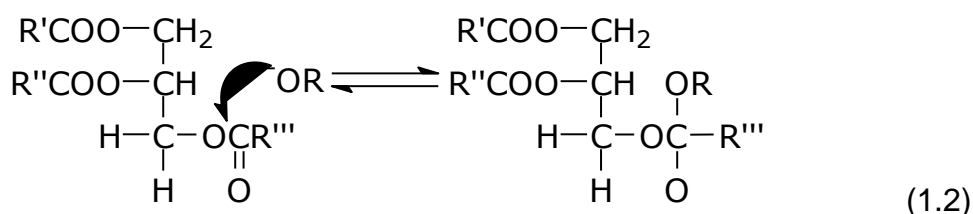
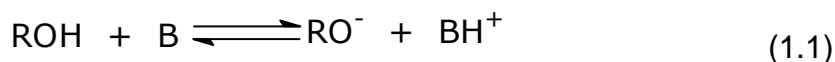


Figura 3.9: Mecanismo básico da reação de transesterificação.

Neste sentido, apesar da maior parte da glicerina ser removida por decantação ou centrifugação (fase mais pesada), resíduos da mesma permanecem na fase mais leve que contêm os ésteres. O mesmo é válido para o álcool (metanol ou etanol) que, utilizado em excesso, tem parte arrastada pela fase pesada, enquanto parte dele fica na fase leve que contêm os ésteres, o qual pode ser removido por evaporação ou por lavagem do biodiesel com água (figura 3.10). Além disso, outras etapas adicionais ou alternativas para a purificação do biodiesel são necessárias, como a neutralização, lavagem (que

pode ser por via úmida ou via seca) e evaporação/secagem (para remoção da água ou resíduos de metanol em função do tipo de lavagem adotada estas etapas que são indispensáveis para alcançar as especificações mínimas de qualidade, garantindo a remoção de resíduos de catalisador, glicerina livre residual, sabão e outros contaminantes do produto final (DABDOUB *et al.*; 2009).



Figura 3.10: Lavagem do biodiesel

3.5.1 Uso de álcool na reação de transesterificação

Na maioria dos países da Europa e nos Estados Unidos o álcool mais utilizado na transesterificação é o metanol por apresentar menor custo de obtenção além de possuir a cadeia mais curta entre os álcoois o que lhe confere maior polaridade, favorecendo o processo de síntese do biodiesel. O metanol e o etanol são os álcoois primários mais produzidos em escala industrial na produção de biodiesel. A rota industrial metílica é um processo que utiliza menos equipamentos e tem uma maior polaridade, um menor consumo energético, sendo mais econômico e com maior produtividade se comparada nas mesmas condições à rota etílica (TECBIO, 2007). Como desvantagens, o metanol é um reagente de alta toxicidade e tradicionalmente obtido de fontes fósseis (WRIGHT *et al.*; 1944). O etanol apresenta desvantagens por possuir um carbono a mais na cadeia que o metanol, tornando os ésteres etílicos produzidos mais miscíveis na glicerina. Por esta

razão, os ésteres etílicos elevariam o número de cetano otimizando a combustão nos motores diesel (TECBIO; 2005).

3.6 Misturas Binárias de biodiesel e diesel

Desde 1º de janeiro de 2010, o óleo diesel comercializado em todo Brasil contém 5% de biodiesel. É obrigatório em todos os postos que revendem óleo diesel, sujeitos à fiscalização pela ANP (ANP nº 07/2008). O biodiesel adicionado ao diesel mineral induz uma melhoria das características do diesel quanto às emissões dos gases resultantes da combustão para a atmosfera. A redução dos impactos ambientais causados pelas emissões é um fator de grande relevância, pois o meio ambiente precisa ser preservado. O teor de enxofre e de hidrocarbonetos aromáticos, além da combustibilidade, são características importantes inerentes aos impactos das emissões (CONCEIÇÃO *et al.*, 2005). Como o biodiesel é completamente miscível com o diesel, mistura de ambos em qualquer proporção é recomendável, a fim de melhorar os seus parâmetros, térmicos, fluidodinâmicos e oxidativos.

Candeia *et al.*, 2009 analisou o comportamento do biodiesel adicionado ao diesel metropolitano e verificou que as viscosidades das amostras B5(5% de biodiesel) e a B50 (50% de biodiesel) aumentou, influenciada por parâmetros interligados como massa molecular, força intermoleculares e polaridade.

Joshi e colaboradores (2007) estudaram as propriedades de fluxo das amostras binárias etílicas e verificaram que o ponto de névoa aumenta a medida que adiciona diesel na matriz do biodiesel.

Com base no comportamento térmico e no Ponto de Entupimento de Filtro a Frio. GARCIA, *et al.*, 2006 observaram que as misturas binárias de palma não ocasionam danos aos motores pois a misturas apresentaram-se dentro dos limites estabelecidos pela Resolução da ANP.

Albuquerque, 2009 utilizou a técnica de TMDSC para analisar as formações dos primeiros cristais das amostras de biodiesel de babaçu

adicionada ao diesel metropolitano e constatou que a amostra B40 (40% de biodiesel), apresentou comportamento semelhante as do biodiesel puro sendo observado um pico exotérmico no resfriamento, que diz respeito ao congelamento da amostras.

3.7. Métodos analíticos para avaliação das propriedades inerentes às estruturas moleculares do biodiesel.

3.7.1 Destilação

A determinação da curva de destilação é um parâmetro de análise típico do diesel mineral e tem relações com propriedades como viscosidade, pressão de vapor e valor de aquecimento. Segundo Knothe, este parâmetro não tem aplicação para o biodiesel, pois os alquilésteres que o compõe não apresentam pontos de ebulição similares (KNOTHE, 2006). Segundo pesquisadores, este parâmetro foi adicionado para avaliar a contaminação por materiais com alto ponto de ebulição, a exemplo de óleos usados de motor. Apenas a norma ASTM D 6751 estabelece esse parâmetro como componente do padrão de qualidade, indicando o método analítico ASTM D 1160, fixando a temperatura máxima de 360 °C para a destilação dos 90% da amostra. Este ensaio deixou de fazer parte do padrão de qualidade brasileiro, a partir da Resolução da ANP de 07/08.

3.7.2 Reologia

O termo reologia origina-se do grego rhéos, que significa fluxo ou corrente, e logia, que significa estudo. Sendo assim, a reologia estuda o comportamento do fluxo, que pode ser considerado como a deformação de um corpo sob a ação de tensões. O termo é comumente aplicado aos estudos de líquidos e materiais tipo líquidos, como tintas, soluções de polímeros, polímeros fundidos, isto é, materiais que fluem, embora a reologia também inclua o estudo de deformações de sólidos (MOTHÉ *et al.*, 2006).

A reologia clássica considera dois materiais como ideais: o sólido elástico e o líquido ou fluido viscoso. Sólidos ideais deformam-se elasticamente e a energia

requerida para a deformação é completamente recuperada quando a tensão é removida. Fluidos ideais, como líquidos e gases, deformam-se irreversivelmente, a energia requerida para a deformação é dissipada pelo fluido sob a forma de calor e não pode ser recuperada pela remoção da força exercida (MOTHÉ *et al.*, 2006). A deformação ocorre no caso do material estar no estado sólido, e o escoamento, quando a matéria está no estado líquido. No caso dos sólidos, a propriedade reológica que tem apresentado maior interesse é a elasticidade; e no caso dos líquidos, é a sua viscosidade (DIAZ *et al.*, 2004).

3.7.3 Deformação de Fluidos

O estudo da deformação em fluidos pode ser compreendido pelo conceito de viscosidade introduzido por Isaac Newton em 1687. Em sua abordagem matemática, Newton utilizou o modelo de duas placas paralelas de áreas A, separadas por uma distância y e movimentadas através da aplicação de uma força F. Na Figura 3.11, é apresentada a associação de hipóteses do escoamento simples de fluidos colocados entre duas placas paralelas e submetidos à deformação contínua a uma taxa cisalhante variável. Descrevendo o comportamento de fluxo de um líquido ideal pela equação:

$$\tau = \mu \cdot \gamma$$

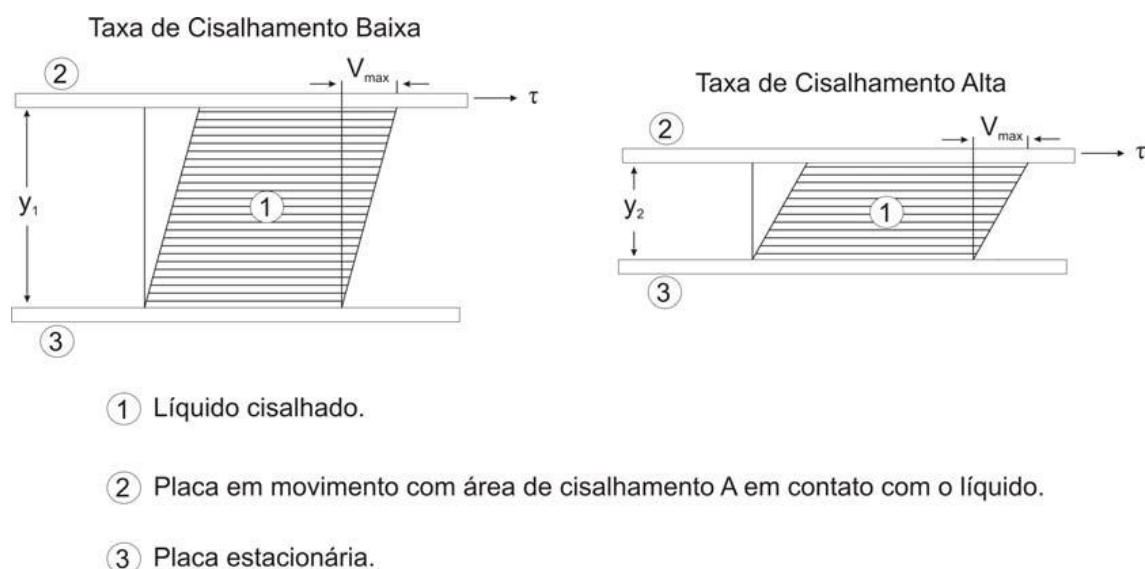


Figura 3.11: Fluxo entre duas placas paralelas para explicar a viscosidade de um líquido.
Fonte: Adaptado de MOTHÉ, 2006.

A medida de viscosidade dos líquidos requer primeiramente a definição dos parâmetros que estão envolvidos no fluxo.

Viscosidade é sinônimo do atrito interno e é a medida da resistência ao escoamento. Uma força (F) ao ser aplicada tangencialmente em uma área (A), necessária para produzir uma deformação contínua do fluido, é conhecida como tensão de cisalhamento (T), como mostra a expressão $T = (F/A)$. Tensão de cisalhamento é a tensão tangencial observada entre a parede do recipiente e a camada externa do líquido, assim como entre todas as camadas do fluido. O cisalhamento simples pode ser considerado um processo no qual vários planos paralelos, infinitamente finos, deslizam um sobre os demais.

A taxa de cisalhamento ou deformação (γ) pode ser determinada através de uma expressão matemática que relaciona a diferença entre as velocidades de duas partículas com a distância. A taxa de cisalhamento é proporcional a tensão de cisalhamento aplicada ao fluido. Essa constante de proporcionalidade é chamada de coeficiente de viscosidade ou viscosidade dinâmica (μ), segundo a expressão $\tau = \mu.(\Delta v/\Delta y) = \mu.\gamma$.

Os fluidos podem ser divididos em ideais e reais. Os ideais são os que possuem viscosidade igual a zero e são hipotéticos; em um escoamento ideal não existem tensões cisalhantes. Os fluidos reais são divididos em newtonianos e não-newtonianos. A diferença básica entre eles é que os fluidos newtonianos apresentam viscosidade constante, enquanto os não-newtonianos têm a viscosidade variando com a taxa de cisalhamento e, em alguns casos, como o tempo de cisalhamento. Nos fluidos newtonianos, a deformação aumenta de forma contínua e linear, independente da tensão aplicada e a viscosidade independe da taxa de cisalhamento (ROCHA, 2003). Assim a relação entre tensão de cisalhamento (τ) e taxa de cisalhamento (γ) é linear, ou seja, uma linha reta passando, como mostra a equação $\tau = \mu.\gamma$ (MOTHÉ *et al.*, 2006). Como exemplos de fluidos newtonianos, podem-se citar a água e os óleos vegetais. Os fluidos não-newtonianos podem ser divididos em duas classes: viscoelásticos e inelásticos. Os inelásticos por sua vez se subdividem em fluidos independentes do tempo e fluidos dependentes do tempo. Os fluidos não-newtonianos dependentes do tempo podem ser classificados como reopéticos e tixotrópicos; e os não-newtonianos independentes do tempo são

classificados como dilatantes, pseudoplásticos, plásticos de Bingham ou pseudoplásticos com limite de escoamento. A Figura 3.12 apresenta a classificação dos fluidos segundo o seu comportamento reológico.

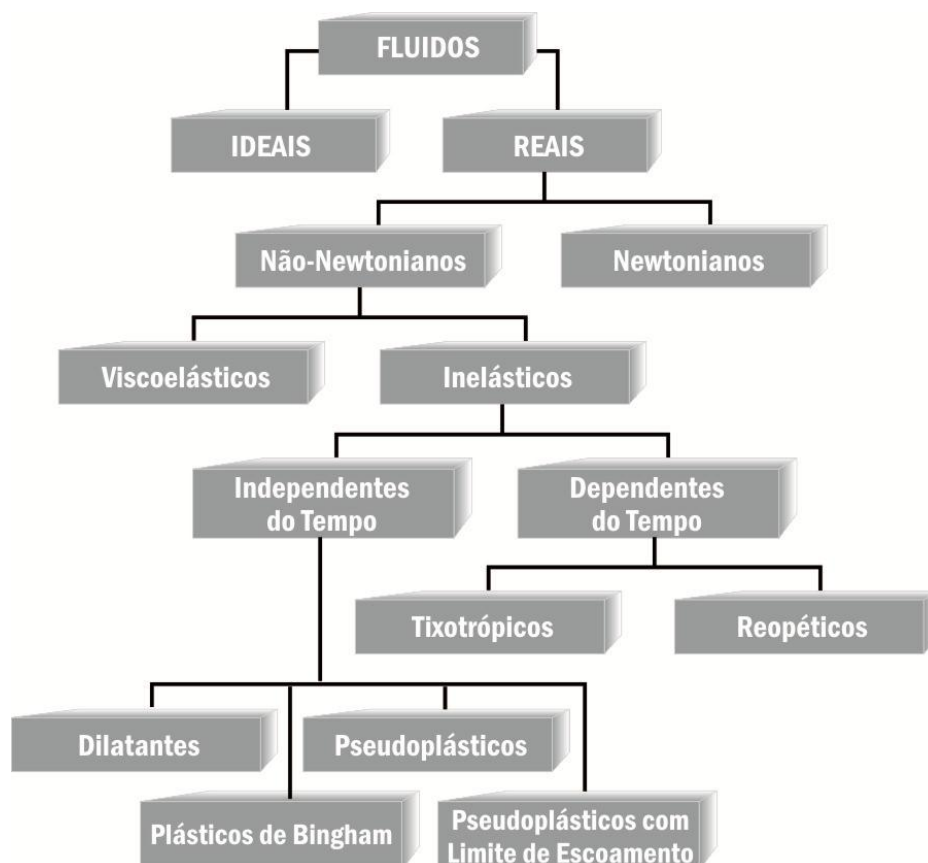


Figura 3.12: Classificação dos fluidos

3.7.4 Viscosidade cinemática a 40 °C

Sabe-se que a viscosidade aumenta de forma geral com o aumento do tamanho da cadeia (número de átomos de carbono) e com o aumento no grau de insaturação, sendo influenciado por ramificações e posicionamento das insaturações. As forças intermoleculares comandam o grau de atração das moléculas e podem ser modificadas pela presença de grupos funcionais modificadores de conformação ou de polaridade das moléculas, efetivando ou diminuindo determinado tipo de interação intermolecular. O aumento das cadeias hidrocarbônicas pela adição de metilas terminais aumenta a área de superfície molecular e incrementa as forças de Van der Waals entre as cadeias

adjacentes (Figura 3.13a); enquanto a presença de grupos funcionais do tipo éster e hidroxila aumentam as interações de dipolo-dipolo e ligação de hidrogênio, respectivamente (Figura 3.13b); já a presença de insaturações C=C altera a conformação das cadeias graxas, tornando as forças intermoleculares menos efetivas (por desfavorecimento estérico) e a viscosidade menor. Insaturações C=C(Z) conferem maior desvio da linearidade ($\sim 120^\circ$) que as insaturações C=C(E) (Figura 3.13c) sendo a viscosidade deste aproximadamente a do seu correspondente saturado (KNOTHE *et al.*, 2005) determinaram experimentalmente uma seqüência do efeito de grupos oxigenados no aumento da viscosidade de ésteres de ácidos graxos e estabeleceram a seguintes ordem: $\text{COOH} \approx \text{C-OH} > \text{COOCH}_3 \approx \text{C=O} > \text{C-O-C} > \text{sem oxigênio}$.

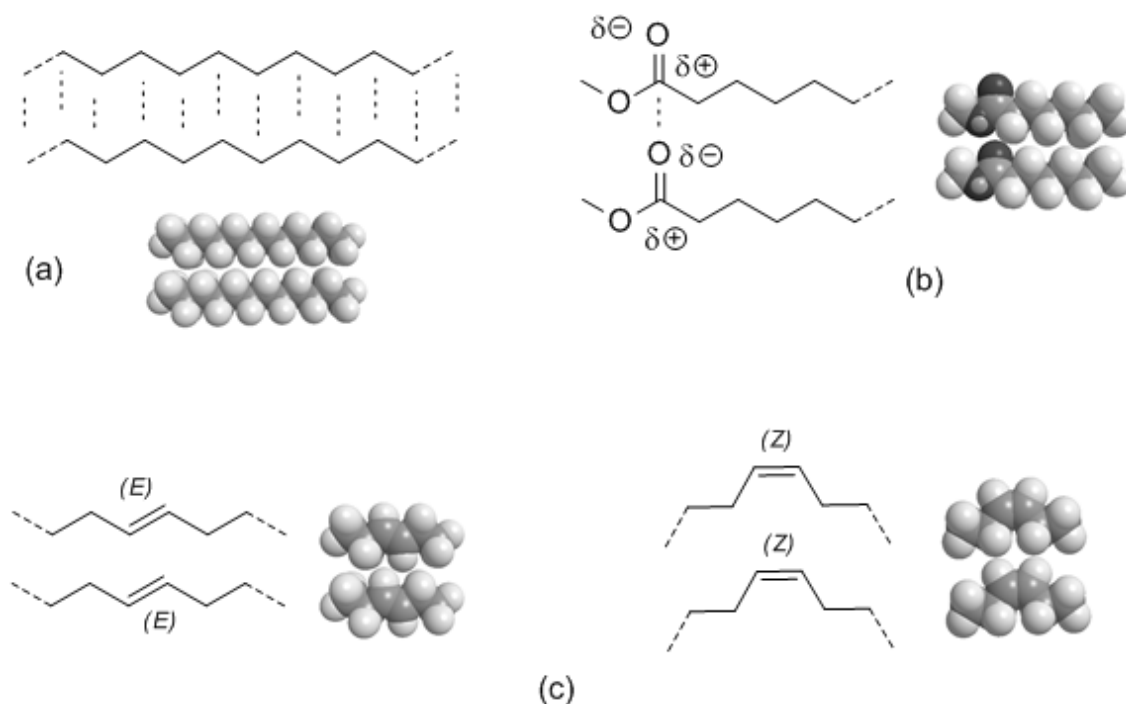


Figura 3.13: Interações intermoleculares dos principais grupos funcionais presentes nas moléculas do diesel (a), biodiesel (a-c) e forças intermoleculares (b).

Os sabões residuais, bem como os glicerídeos não reagidos (mono, di e triacilglicerídeos) e os produtos da degradação oxidativa do biodiesel, aumentam a viscosidade do biodiesel. Estes contaminantes podem, portanto, ser monitorados indiretamente através da determinação da viscosidade

cinemática a 40 °C. A faixa de viscosidade permitida pela ANP 07/08 está na faixa de 3,0 - 6,0 mm²/s.

3.7.5 Ponto de névoa, ponto de entupimento de filtro a frio e ponto de fluidez

A baixa temperatura, o biodiesel tende a “solidificar-se” parcialmente ou a perder sua fluidez, levando à interrupção do fluxo do combustível e entupimento do sistema de filtração, ocasionando problemas na partida do motor.

- Ponto de Entupimento a filtro a frio (CEFF): que é a temperatura em que o combustível perde a filtrabilidade quando resfriado (método EN ISO 116/método similar americano: LTFT - low temperature flow test - ASTM D).
- Ponto de Fluidez (PF): que é a temperatura em que o combustível perde sua fluidez quando sujeito a resfriamento sob determinadas condições de teste (método EN ISO 3016);
- Ponto de Névoa (PN): que é a temperatura do combustível em um processo de resfriamento, onde se observa formação dos primeiros cristais (método ASTM D2500).

Estas informações são de grande importância para avaliar a aplicabilidade do combustível em regiões de clima frio. Quanto maior for o tamanho da cadeia e/ou o caráter saturado das moléculas do biodiesel, mais alto serão os valores destes parâmetros. É de se esperar, portanto, que o biodiesel originário de gordura animal apresente valores mais elevados que o biodiesel proveniente de gordura vegetal, devido ao seu alto teor de ácidos graxos saturados. Na análise de um mesmo biodiesel, verifica-se que o PN, quando comparado com CEFF e PF, apresentará sempre os maiores valores

de temperatura, podendo ser considerado como o mais restritivo, nesta análise, o PF será então o menos restritivo.

Na Europa, os valores de CEFF e PF devem ser estabelecidos por cada país em função do seu clima. Nos Estados Unidos, o valor de CP é dependente da sazonalidade do clima. No Brasil, excetuando biodiesel puro de mamona, é estabelecida a determinação do ponto de entupimento de filtro a frio para o biodiesel, conforme os métodos ABNT NBR 14747, EN ISO 116 e ASTM D6371. O valor máximo de 19 °C estabelecido na Resolução brasileira é aplicável para as regiões Sul, Sudeste, Centro-Oeste e para o estado da Bahia, devendo ser anotado para as demais regiões.

Capítulo IV

Metodologia

4. METODOLOGIA

Neste capítulo serão apresentados os métodos e equipamentos utilizados nas análises do óleo de peixe, do biodiesel de óleo de peixe e suas misturas binárias diesel/biodiesel. O óleo usado na obtenção do biodiesel foi de procedência nacional (Campestre Indústria e Comércio de Óleos Vegetais).

4.1. Neutralização do óleo de peixe bruto

Este processo se faz necessário para minimizar a acidez do óleo de peixe e assim não comprometer o processo de síntese de biodiesel. A adição de solução aquosa de álcalis, tais como hidróxido de sódio, elimina do óleo os ácidos graxos livres e outros componentes definidos como impurezas. A neutralização ocorre na interfase do óleo e solução alcalina, sendo essas fases não inter solúveis, a neutralização exige uma dispersão de solução alcalina em óleo. Existem dois métodos principais de neutralização: o contínuo e o descontínuo (MORETTO, 1988).

Segundo o processo descrito por MORETTO (1988), para uma acidez na faixa entre 1,5 – 3,0 é necessário uma solução de hidróxido de sódio a 10% com uma quantidade em volume proporcional a 15% da massa do óleo. A solução alcalina (hidróxido de sódio) é adicionada ao óleo a temperatura ambiente com intensa agitação para facilitar o contato entre as duas fases. Após 30 minutos aqueceu a mistura (óleo + hidróxido de sódio) sob a faixa de temperatura de 50 - 70 °C com velocidade de agitação reduzida. Este procedimento se faz necessário para quebrar a emulsão. Para separar a borra formada, a solução é deixada em repouso por algumas horas. Após a retirada da borra, o óleo é lavado de 3 a 4 vezes com porções de 10 - 20% de água fervente, deixando a carga em repouso cada vez por um período de 30 minutos.

4.2. Síntese do Biodiesel

Inicialmente, preparou-se o metóxido de potássio misturando 20 g de metanol com 1 g de KOH para cada 100g do óleo, na razão molar (1:6) em um erlenmeyer fechado, sob agitação constante, até dissolução total do KOH Figura 4.1.

Em seguida, adicionou o metóxido de potássio ao óleo de peixe, colocando-se depois sobre uma placa de aquecimento com agitação magnética, para efetuar a reação de transesterificação durante o tempo de 40 minutos, à temperatura ambiente. A figura 4.1 ilustra a vidraria utilizada na reação.

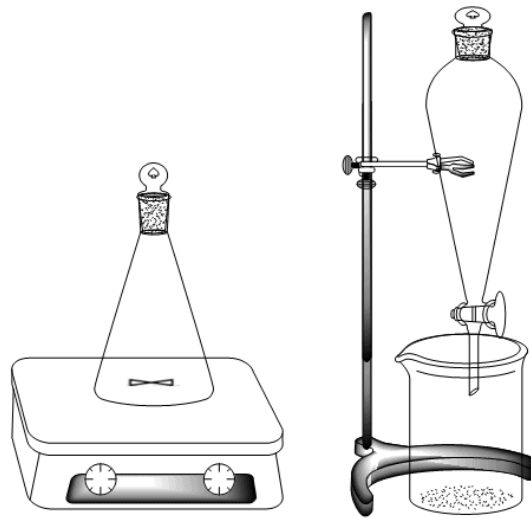


Figura 4.1: Vidraria utilizada na reação de transesterificação.

Concluída a reação, a mistura foi transferida para um funil de decantação, com o intuito de separar as fases. Após 20 minutos foi possível observar duas fases bem distintas: uma fase rica em ésteres metílicos, menos densa e mais clara, e uma fase rica em glicerina, mais densa e mais escura. O fluxograma abaixo mostra a esquema da síntese do biodiesel.

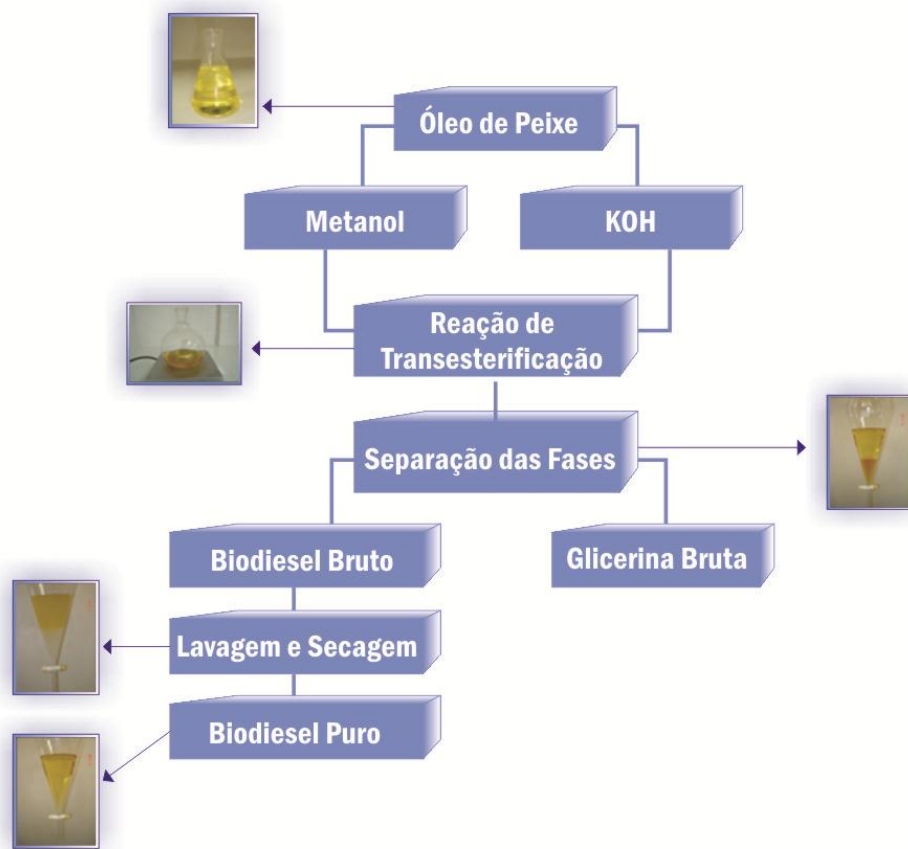


Figura 4.2: Fluxograma com o esquema ilustrativo da síntese do biodiesel.

4.3. Preparação das Misturas Binárias

Foram preparadas misturas nas percentagens de inclusão em volume final de 100 mL para cada mistura de Biodiesel/Diesel metropolitano, mostrada na Figura 4.3, pela seguinte simbologia: B5, B10, B15, B20, B25, B50 (em que B5 equivale a 5% de biodiesel e 95% de diesel, assim sucessivamente para as demais misturas).

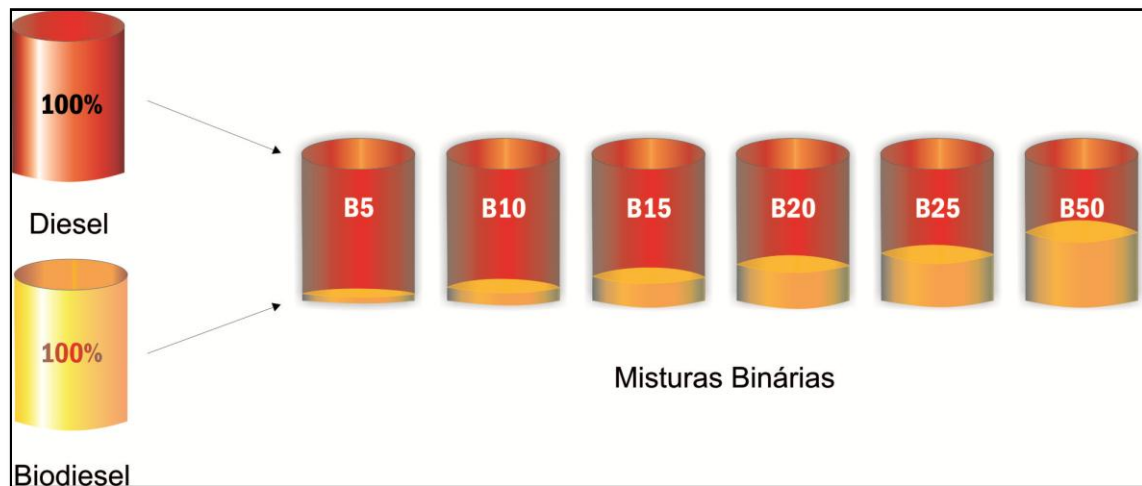


Figura 4.3: Esquema ilustrativo da preparação das misturas binárias.

4.4. Propriedades Físico-Químicas do biodiesel de óleo de peixe

4.4.1. Índice de Acidez

O índice de acidez revela o estado de conservação do óleo, definido como o número de mg de hidróxido de potássio necessário para neutralizar os ácidos livres de 1 grama da amostra, conforme as normas da AOCS (American Oil Chemists Society) Cd 5-40 (1985).

4.4.2. Teor de água (Karl Fischer)

A determinação do teor de água foi realizada de acordo com a norma ASTM D 6304.

4.4.3. Ponto de fulgor

É a menor temperatura na qual o produto gera uma quantidade de vapores que se inflamam quando se dá a aplicação de uma chama, em condições controladas. O ponto de fulgor está ligado a inflamabilidade e serve como indicativo dos cuidados a serem tomados durante o manuseio, transporte, armazenamento e uso do produto (VARGAS, 1988). As análises de

ponto de fulgor foram realizadas no equipamento Flash Point Tester, HFP 380 da Pensky Martens.

4.4.4. Destilação

Os parâmetros de destilação (evaporados, ponto final de ebulição (PFE)) e resíduos finais foram determinados seguindo as normas NBR 9619 e ASTM 86. As destilações foram realizadas nas amostras de óleo diesel, biodiesel e mistura binária (Biodiesel/Diesel) utilizando-se um destilador automático marca HERZOG, Modelo HDA 628, equipado com balão de destilação, condensador, banho de resfriamento, caixa protetora, aquecedor, suporte para balão, proveta graduada e sensor de temperatura.

4.4.5. Densidade

A densidade relativa (20°C/4°C) das amostras foi determinada segundo as normas ASTM D 1298, D-4052 ou NBR 7148, utilizando-se um densímetro digital, DA-110M, fabricado pela Mettler Toledo. Após a calibração do equipamento com água destilada, mediu-se 50 mL de amostra e preencheu-se a célula do densímetro para realizar a determinação da densidade. A leitura foi observada diretamente no visor do equipamento a 25°C em g.cm³.

4.5. Composição química do biodiesel metílico de peixe e as misturas de biodiesel/diesel.

4.5.1. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos em espectrômetro de Marca BOMEM modelo MB-102, usando pastilhas de brometo de potássio, na faixa de 4000 – 400 cm⁻¹.

4.5.2. Esterificação do óleo para injetar no cromatógrafo

Para obtenção dos dados cromatográficos, as amostras de óleo vegetal foram previamente esterificadas, segundo metodologia testada por Maia e Rodriguez-Amaya (1993), adaptada a partir dos métodos desenvolvidos por Hartman e Lago (1973) e Metcalfe, Schmitz e Pelca (1966).

Inicialmente o óleo foi pesado, em alíquotas de 30-100 mg, em um tubo de ensaio de 20 mL com tampa rosqueável, e submetido a etapa de saponificação com a adição de 4 mL de solução de hidróxido de sódio em metanol a 0,5 N (agente hidrolizante). A mistura foi aquecida por cerca de 3-5 minutos, em banho de água fervente, ou até que os glóbulos de gordura estivessem completamente dissolvidos. Os tubos foram resfriados rapidamente em água corrente. Em seguida foi feito o procedimento de esterificação das amostras com a adição de 5 mL da solução esterificante (10 g de cloreto de amônio dissolvidos lentamente em 300 mL de metanol, adicionado 15 mL de ácido sulfúrico concentrado em pequenas porções, sob agitação). O tubo foi agitado e em seguida levado novamente ao aquecimento em banho de água fervente por 5 minutos. O tubo foi novamente submetido a rápido resfriamento em água corrente e em seguida foram adicionados 4 mL de solução saturada de cloreto de sódio e realizada intensa agitação por 30 segundos. Por fim, acrescentou 5 mL de hexano. Cada tubo foi agitado vigorosamente por mais 30 segundos e colocou em repouso para a total separação das fases e mantidos sob resfriamento até a execução da análise cromatográfica.

4.5.3. Cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massa – (CG/EM)

A identificação dos perfis dos ácidos graxos do óleo de peixe e dos ésteres metílicos de ácidos graxos correspondentes ao biodiesel metílico foi realizada por cromatografia gasosa acoplado ao espectrômetro de massa (CG-EM), equipado com injetor split, SHIMADZU, modelo CGMS-QP2010, com amostrador automático. A coluna capilar utilizada foi a Durabond – DB-SHT

(Agilent Technologies). O gás de arraste utilizado foi Hélio com vazão de 3,0 mL.min⁻¹, volume de injeção de 1 µL. Temperatura do detector MS de 250 °C.

Pesou 0,05 g da amostra no recipiente de análise com o auxílio de uma balança analítica com precisão de 0,0001 g numa proporção de amostra/solvente de 5:20. A programação da temperatura do forno para a realização da análise de teor de ésteres foi de temperatura inicial de 130 °C por 1 minuto; taxa de aquecimento 1: 2 °C/min até 170 °C por 1 minuto; taxa de aquecimento 2: 1 °C/min até 187 °C por 1 minuto; taxa de aquecimento 3: 20 °C/min até 250 °C por 10 minutos;

A caracterização dos perfis dos ácidos graxos ocorreu por comparação do espectro de massas com os padrões existentes na biblioteca do software (Mass Spectral Database NIST/EPA/NIH).

4.6. Propriedades de fluxo e Fluidodinâmicas

4.6.1. Viscosidade Cinemática a 40 °C

A análise, baseada na norma ASTM D 445, é feita fazendo-se escoar, sob gravidade, uma quantidade controlada da amostra através de um viscosímetro de tubo capilar de vidro, sob temperatura previamente fixada e mantida sob controle conforme ilustrada na Figura 4.4. A viscosidade é obtida através do controle do tempo necessário ao escoamento que posteriormente é corrigido conforme o fator do tubo.

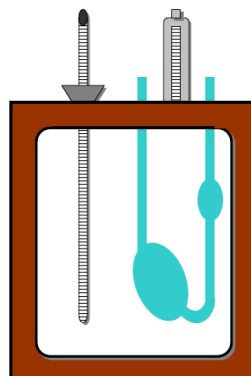


Figura 4.4: Figura ilustrativa do equipamento viscosímetro usado para a medida da viscosidade cinemática.

Quanto maior for o tempo necessário ao escoamento, mais viscoso é o produto. A viscosidade assim determinada é conhecida como viscosidade cinemática. A viscosidade foi medida através do tempo de escoamento e o equipamento utilizado foi um viscosímetro da marca Julabo, modelo V18, utilizando um capilar de vidro calibrado do tipo Cannon Fenske em banho térmico a 40 °C. Para calcular a viscosidade das amostras utilizou-se a seguinte equação:

$$u = C \times t$$

Onde: u = viscosidade cinemática ($\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$); C = constante capilar do viscosímetro ($\text{mm}^2 \cdot \text{s}^2$); t = tempo (s).

4.6.2. Ponto de Entupimento de Filtro a Frio (PEFF)

O teste, de acordo com a norma ASTM D 6371-99, consiste no resfriamento do combustível até uma temperatura em que ele cesse de correr através do filtro, dentro de 60 segundos, ou pelo fato de não retornar ao frasco de teste. O equipamento utilizado para esta determinação foi da marca TANAKA Scientific Limited, modelo AFP-102.

4.6.3. Ponto de Névoa

O teste é feito seguindo a norma ASTM D 2500 submetendo-se uma dada quantidade da amostra a resfriamento numa taxa específica, até que haja o aparecimento, pela primeira vez, de uma área turva no fundo do tubo de teste. O teste foi feito no equipamento marca TANAKA e modelo MPC – 102 L.

4.6.4. Ponto de Fluidez

De acordo com a norma ASTM-D 97 o ponto de fluidez é a menor temperatura na qual o óleo lubrificante flui quando sujeito a resfriamento sob condições determinadas de teste. É principalmente controlado para avaliar o

desempenho nas condições de uso em que o óleo é submetido a baixas temperaturas ou em climas frios. O teste foi feito no equipamento marca TANAKA, modelo MPC – 102 L.

4.6.5. Calorimetria exploratória diferencial com modulação de temperatura (TMDSC)

As curvas TMDSC foram obtidas em condições não isotérmicas em Calorímetro diferencial exploratório, marca TA Instruments, modelo DSC 2920, em atmosfera de nitrogênio no intervalo de temperatura de - 25°C a 25°C, com modulação de temperatura de +/- 1 °C. min⁻¹ e massa de 10 mg.

4.6.6. Reologia

A viscosidade dinâmica das amostras de óleo de peixe, dos ésteres metílicos e das respectivas misturas Biodiesel/Diesel foi avaliada por medidas de viscosidade, usando um viscosímetro, marca Brookfield, modelo LVDVII, sob temperatura de 25 °C bem como com variações de temperatura entre 5 a 98 °C, usando um adaptador para amostras pequenas, acoplado a um controlador de temperatura. As medidas foram avaliadas em diferentes taxas de cisalhamento, a fim de se determinar o comportamento reológico das amostras.

4.7. Teste de Consumo do Motor

O ensaio foi realizado em um gerador de energia de marca Toyana, modelo T6000-CXE3, rotação 6000/ Hz 60, mantido sob as mesmas condições de operação. A análise do consumo foi realizada no Laboratório de Pesquisa em Bioenergia e Síntese Orgânica (LPBS), Departamento de Química da UFPB.

Capítulo V

Resultados e Discussões

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Caracterização Físico-Química

A caracterização físico-química do óleo de peixe bruto e do óleo neutralizado foi realizada, determinando-se alguns parâmetros tais como: índice de acidez, ácidos graxos livres e índice de saponificação.

O óleo de peixe bruto apresentou resultados de índices de acidez altos. Por esse motivo o óleo foi neutralizado com um volume conhecido de hidróxido de potássio (KOH), visando diminuir sua acidez, pois estava impróprio para uso. Os resultados das caracterizações físico-químicas do óleo de peixe bruto e o óleo neutralizado ilustrados na Tabela 5.1 evidenciam a qualidade do óleo de peixe para a produção de biodiesel.

A qualidade do óleo influencia a reação de transesterificação. Assim o ideal é que o óleo apresente um índice de acidez inferior a 2,0 mg KOH/g

A decomposição dos glicerídeos é acelerada por aquecimento e pela luz, e a rancidez é quase sempre acompanhada pela formação de ácido graxo livre. Altos índices de acidez têm um efeito bastante negativo sobre a qualidade do óleo, a ponto de torná-lo impróprio para a alimentação humana ou até mesmo para fins carburantes. Além disso, a pronunciada acidez dos óleos pode catalisar reações intermoleculares dos triacilgliceróis, ao mesmo tempo em que afeta a estabilidade térmica do combustível na câmara de combustão. Também no caso do emprego carburante do óleo, a elevada acidez livre tem ação corrosiva sobre os componentes metálicos do motor. A presença de água em excesso, no biodiesel, pode contribuir para a elevação da acidez do biocombustível, podendo torná-lo corrosivo.

Tabela 5.1: Análises físico-químicas do óleo de Peixe.

Caracterizações físico-químicas	Óleo de Peixe Bruto	Óleo de Peixe Neutralizado
Índice de acidez (mg KOH/g)	2,23	0,673
Ácidos Graxos Livres (%)	0,54	0,245

Índice de Saponificação (%)	194,2	142,43
-----------------------------	-------	--------

Os resultados da tabela acima indicam o êxito da neutralização do óleo de peixe, e que o mesmo está apropriado para a utilização na obtenção do biodiesel através da reação de transesterificação, na presença de catálise básica.

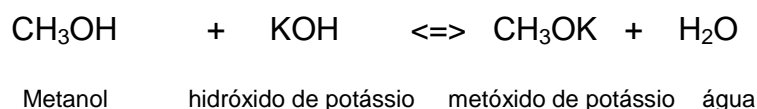
O índice de acidez influencia na oxidação quando elevado, além disso, afeta diretamente a estabilidade térmica do combustível na câmara de combustão.

Observa-se na Tabela 5.2 que após a reação de transesterificação o índice de acidez diminui consideravelmente atribuído a boa execução do processo de purificação do biodiesel seguido de lavagem e secagem, encontrando-se dentro das especificações da ANP.

Tabela 5.2: Caracterização físico-química do biodiesel.

Caracterizações físico-químicas	Biodiesel de Peixe Metílico	Especificação ANP
Índice de acidez (mg KOH/g)	0,316	0,50
Ácidos Graxos Livres (%)	1,127	Anotar

Para o preparo da solução catalisadora, o KOH é diluído em álcool. Nessa diluição, ocorre a reação de produção de alcóxido de potássio. Como segue a reação:



A presença de água no meio reacional de produção de biodiesel é indesejada, pois favorece a reação de saponificação (óleo ou graxa + base forte na presença de água = sabão + água). A água pode estar presente no combustível de forma dissolvida ou livre, além de promover a hidrólise do biodiesel resultando em ácidos graxos livres, também está associada à

proliferação de micro-organismos, corrosão em tanques de estocagem com deposição de sedimentos.

O processo de secagem do biodiesel, etapa depois da adição de água a fim de neutralizar traços do catalisador presente ainda no biodiesel, muitas vezes não é suficiente para retirar o teor de água presente na amostra. Isso é devido ao biodiesel ser derivado de matéria-prima (oleaginosa ou gordura animal) que é higroscópico de maneira que o menor contato com a umidade do ar pode elevar consideravelmente o teor de água. Os valores obtidos através do método Karl Fischer mostram com o acréscimo de biodiesel aumentou o teor de água na amostra, como delineado na figura 5.1, podendo ser atribuída à umidade do ar e/ou da ineficiência do processo de secagem após a reação de transesterificação.

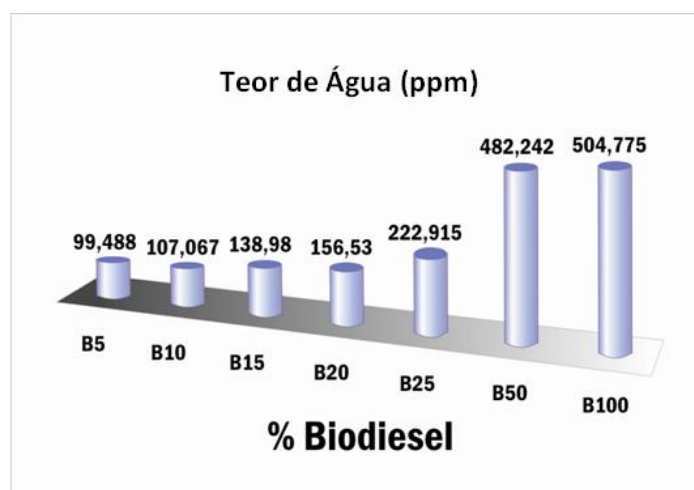


Figura 5.1: Valores de teores de água nas misturas e no biodiesel puro.

5.2. Espectroscopia na Região do Infravermelho

5.2.1. Espectros do óleo de peixe e do biodiesel do óleo de peixe

No espectro de infravermelho do óleo de peixe e biodiesel, Figura 5.2, são observadas as principais absorções para a amostra de óleo de peixe. O espectro apresentou uma absorção forte em comprimento de onda de 1743 cm^{-1} referente à deformação axial C=O do éster e duas absorções médias

referentes à deformação axial do grupo C-O do éster em 1162 e 1208 cm^{-1} . Na Figura 5.2b o espectro do biodiesel apresentou uma absorção forte referente à deformação axial do grupo do éster (C=O) em comprimento de onda de 1752 cm^{-1} e duas absorções médias referentes à deformação axial grupo C-O do éster (1156 e 1201 cm^{-1}), confirmando que o biodiesel se enquadra no grupo ésteres. Em $723,3\text{ cm}^{-1}$ foi observada a presença do grupo $(\text{CH}_2)_n$ característico de cadeias longas. A baixa umidade é notada pela ausência de bandas características de grupamento OH na região de 3400 cm^{-1} .

Foi observado também no espectro do biodiesel do óleo de peixe um sutil deslocamento de algumas absorções. Esse comportamento foi atribuído a perda do glicerol (fase pesada) após a transformação do triacilglicerídeo em éster.

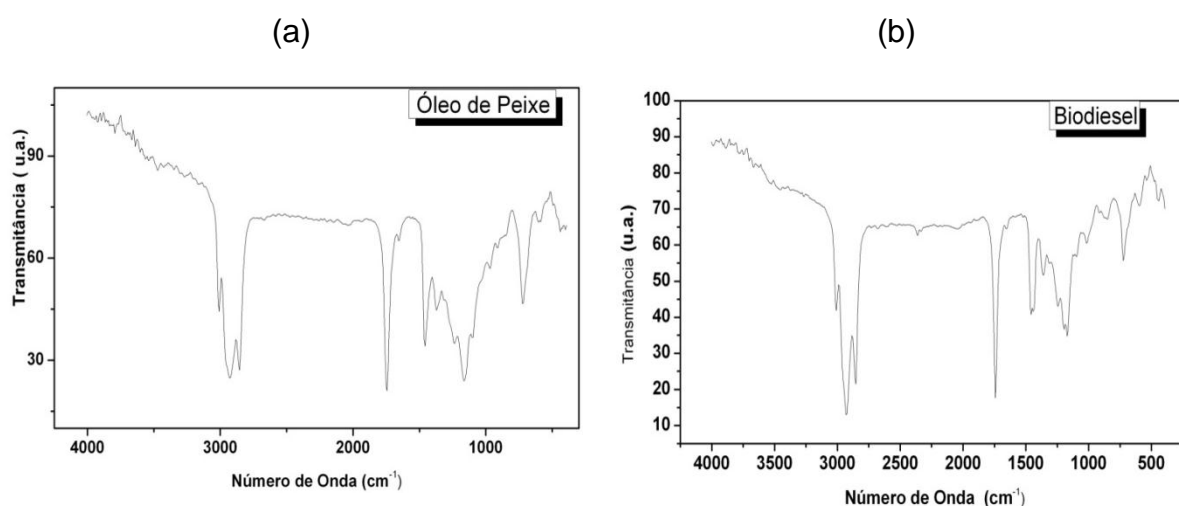


Figura 5.2: Espectroscopia na região do infravermelho: óleo de peixe (a), biodiesel (b).

5.2.2. Espectros de absorção do diesel e das misturas binárias (biodiesel/diesel)

No espectro de infravermelho do diesel e misturas binárias Figura 5.3a, podem ser observadas as principais absorções: estiramento da ligação $\sigma(\text{sp}^2\text{-s})\text{C-H}$ de alceno em $3008,7\text{ cm}^{-1}$; estiramento $\sigma(\text{sp}^3\text{-s})\text{H-C-H}$ de alceno em $2931,5$ e $2854,4\text{ cm}^{-1}$; estiramento de carbonila C=O em $1743,5\text{ cm}^{-1}$ (ausente no diesel); deformação angular de $\sigma(\text{sp}^3\text{-s})\text{C-H}$ de alceno em $1458,0\text{ cm}^{-1}$; estiramento da ligação C-O de éster em $1164,9\text{ cm}^{-1}$ (ausente no diesel); e

deformação angular assimétrica de $-(sp^3-s)C-H$ em $725,18\text{ cm}^{-1}$, característico de cadeias longas de hidrocarbonetos $(CH_2)_n$. (SILVERSTEIN, 2000). A ausência de uma absorção larga em $3600-3000\text{ cm}^{-1}$, referente ao estiramento da ligação O-H, indica baixa quantidade de hidroperóxidos decorrentes da autoxidação (ou fotoxidação) e ácidos graxos livres decorrentes do processo de hidrólise. Na Figura 5.3b ressalta a crescente intensidade do sinal em $1743,5\text{ cm}^{-1}$ conforme é aumentada a quantidade de biodiesel na série gradativa na matriz do diesel. Embora o deslocamento desse sinal não varie, a área do mesmo pode ser usada para medidas quantitativas, dada as devida calibração.

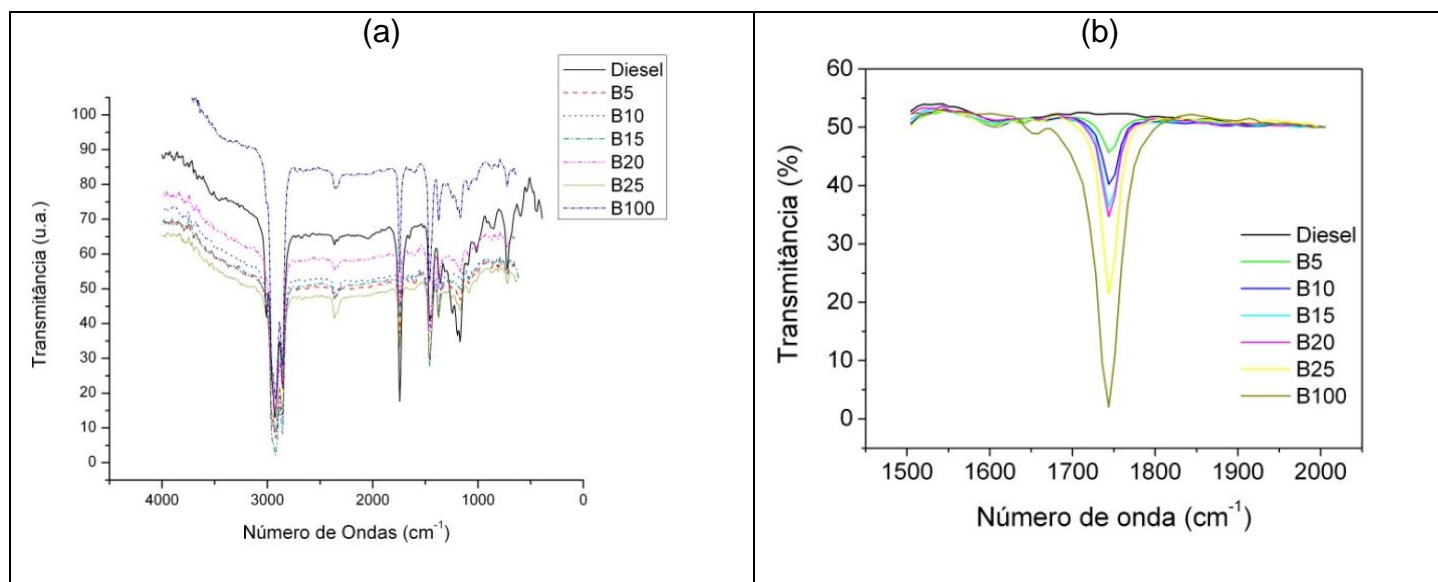


Figura 5.3: Espectroscopia na região do infravermelho: diesel e misturas binárias (a), (b), intensidade do sinal ao longo da série.

5.3. Composição Química

A cromatografia gasosa foi utilizada para identificar e quantificar os constituintes das amostras de biodiesel e óleo de peixe, cujos resultados podem ser vistos na tabela 5.3.

Tabela 5.3: Proporção dos ésteres de ácidos graxos no biodiesel e óleo de peixe.

Ésteres de Ácidos Graxos	Nº de Carbono	Óleo de Peixe esterificado		Biodiesel Metílico	
		Tempo retenção (min.)	Conc. (%)	Tempo retenção (min.)	Conc. (%)
Palmitoleato de Metila	C 14:0	5.702	13.08531	5.727	14.74830
Palmitoleicoato de Metila	C 16:1	5.923	1.33150	5.930	2.13884
Heptadecanoleato de Metila	C 16:1	7.169	4.16663	6.444	0.18261
Esteroleato de Metila	C 18:0	7.349	22.86764	7.196	4.88254
Oleicoato de Metila	C 18:1	7.401	2.07218	7.388	19.98122
Linoleato de Metila	C 18:2	7.715	44.27190	7.771	31.57365
Linolenoleato de Metila	C 18:3	7.987	0.50121	8.159	4.93558
Eicosapentoleato de Metila	C 20:5	10.389	2.52058	10.400	2.64760
Docosahexoleato de Melita	C 22:6	12.997	1.16566	13.006	1.39911
Saturados			19.18166		22.00204
Insaturados			79.51058		77.58842
Outros			1.30776		0.40954

Observou-se na figura 5.4 que a concentração do linolenoleato de metila, que é um dos principais ésteres de ácidos graxos responsável pelo desencadeamento das reações de oxidação, diminuiu após a reação.

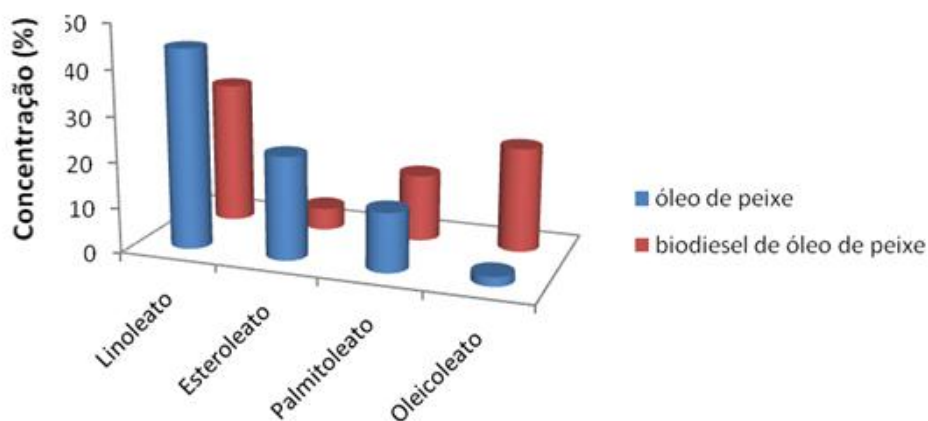


Figura 5.4: Proporção dos ésteres de ácidos graxos majoritário presentes na amostras.

5.4. Propriedades Fluidodinâmicas

5.4.1. Estudo Reológico

As características reológicas são propriedades importantes a serem consideradas, na fabricação, estocagem e aplicação de muitos produtos derivados do petróleo. A reologia estuda o fluxo e a deformação da matéria, analisando as respostas de um material provocado pela aplicação de uma tensão (força) ou deformação.

O estudo reológico do óleo de peixe, do biodiesel assim também como as misturas binárias (B5, B10, B15, B20 e B25), foram realizadas com o intuito de determinar alguns parâmetros, tais como: viscosidade e o comportamento de fluxo.

O comportamento reológico apresenta a relação entre tensão e taxa de cisalhamento, onde o valor do coeficiente de correlação linear é aproximadamente 1, e que mostra a característica do modelo de Newton que é representado pela equação e onde é mostrada abaixo:

$$\tau = \mu \cdot \gamma$$

Em que μ é definida por viscosidade dinâmica absoluta, τ é a tensão de cisalhamento e γ é a taxa de cisalhamento. Quando aplicada uma tensão de cisalhamento o fluido sofre deformação, sendo caracterizado por uma viscosidade constante demonstrado por uma curva linear como mostra o gráfico, a mesma temperatura. A equação foi utilizada para calcularmos a viscosidade absoluta, o coeficiente de correlação linear e desvio padrão (MACHADO, 2006).

A Figura 5.5 mostra o comportamento reológico referente ao óleo de peixe, éster metílico e diesel.

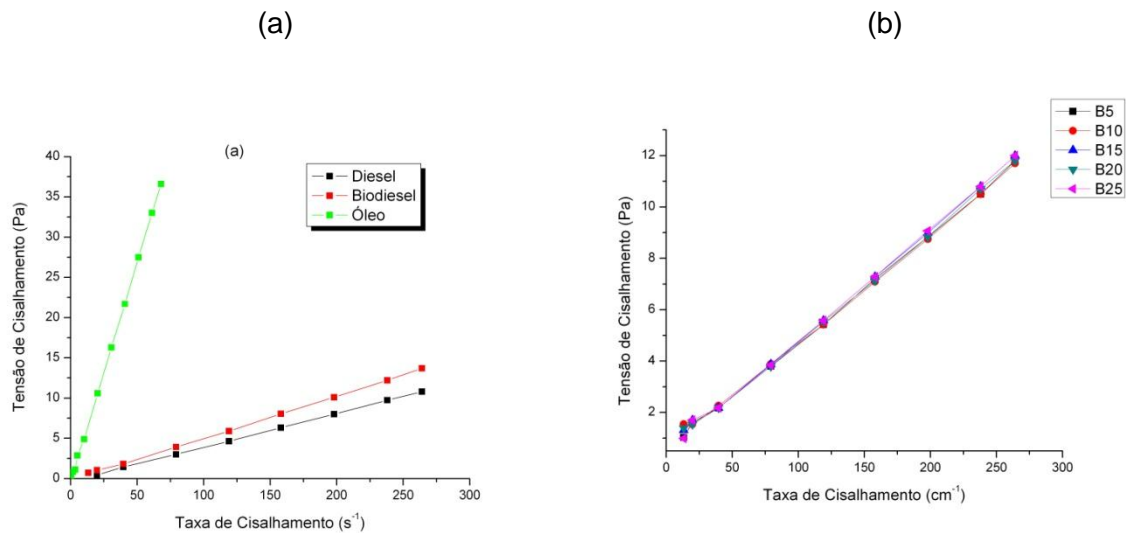


Figura 5.5: Comportamento reológico das amostras analisadas: óleo de peixe, biodiesel, diesel e amostras binárias.

A Tabela 5.4 abaixo ilustra os valores referentes à viscosidade dinâmica do óleo de peixe, do biodiesel e de suas misturas binárias. A viscosidade dinâmica comprova o êxito da transesterificação, pois o derivado do óleo de peixe (biodiesel) diminui em dez vezes a sua viscosidade. Também pode ser observado que a viscosidade da mistura B5 é muito próxima a do diesel, e que aumenta com a elevação da proporção de biodiesel em relação diesel, ou seja, a viscosidade aumenta de B5 a B100.

Tabela 5.4: Resultados de viscosidade absoluta para as amostras de óleo, biodiesel, diesel e misturas biodiesel/diesel.

Amostras	Viscosidade dinâmica absoluta (mPa.s)	Coefficiente de correlação linear r	Desvio padrão
Diesel	$4,26 \pm 2,2 \cdot 10^{-2}$	0,9999	0,05342
B5	$4,33 \pm 7,48 \cdot 10^{-2}$	0,9995	0,00880
B10	$4,35 \pm 4,1 \cdot 10^{-2}$	0,9999	0,00479
B15	$4,42 \pm 3,6 \cdot 10^{-2}$	0,9999	0,00422
B20	$4,45 \pm 6,1 \cdot 10^{-2}$	0,9997	0,00712
B25	$4,48 \pm 2,0 \cdot 10^{-2}$	0,9999	0,00237
B100	$5,34 \pm 4,4 \cdot 10^{-2}$	0,9997	0,11760
Óleo de Peixe	$54,69 \pm 3,2$	0,9998	0,26046

5.5. Variação da viscosidade com a temperatura

A partir da Figura 5.6a pode ser observado que as curvas indicam gradativamente que a viscosidade do óleo e do biodiesel diminui com o aumento da temperatura, onde pode ser observado, que o óleo e o biodiesel a queda da viscosidade ocorre de modo simultâneo sem mudanças bruscas nas suas viscosidades.

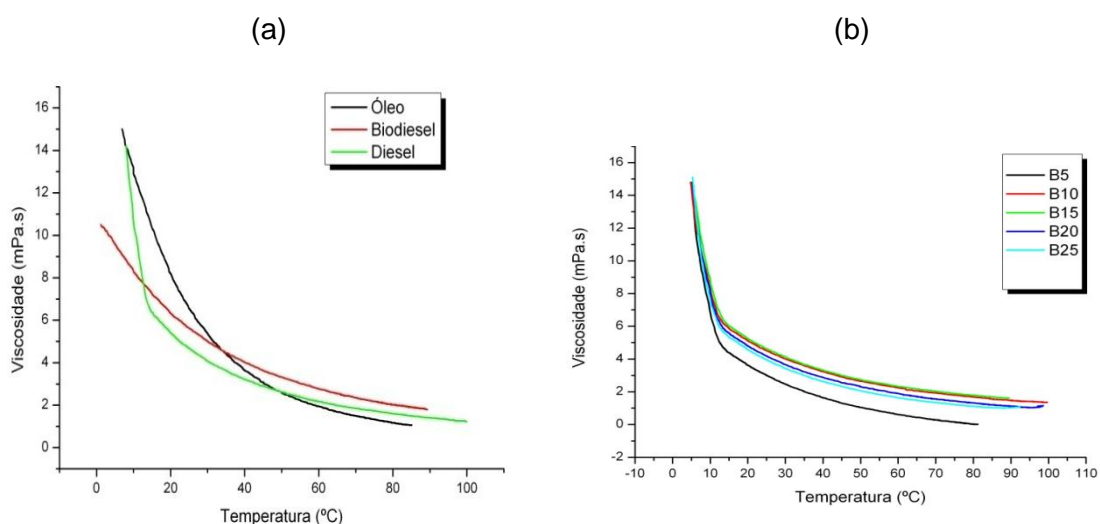


Figura 5.6: Comportamento da viscosidade com a variação de temperatura: (a) óleo de peixe, biodiesel e diesel (b) misturas binárias.

Para o diesel observou-se também que houve uma ligeira queda de viscosidade em torno de 15 °C. Atribuída ao processo de cristalização evidenciado no TMDSC (Análise Térmica Diferencial com Modulação de Temperatura) esse comportamento ao fato do diesel possuir em sua composição compostos mais voláteis e de baixo peso molecular.

Na Figura 5.6b observou-se o mesmo perfil da curva de viscosidade versus temperatura do diesel para as misturas, sendo mais acentuada na mistura B5, que possui a menor concentração de biodiesel em sua matriz. E essas amostras poderão ser usadas principalmente em países ou regiões de clima frio, onde essas condições foram confirmadas nas propriedades de fluxo.

5.6. Viscosidade Cinemática a 40 °C

A viscosidade afeta a atomização do combustível durante sua injeção na câmara de combustão, acarretando inúmeros problemas como entupimento e formação de depósitos no motor. Quanto maior a viscosidade do combustível, maior os problemas causados nas peças do motor, diminuindo o desempenho e tempo de vida útil da máquina. Essa é a principal razão pela qual se faz necessária a transesterificação de óleos para conversão em ésteres dos respectivos ácidos graxos (biodiesel), podendo inclusive ser a viscosidade utilizada no monitoramento da reação de transesterificação. O abaixamento da viscosidade chega a ser de dez vezes para grande parte dos óleos, mas não se aproxima da viscosidade do diesel derivado de petróleo (tabela 5.5). Portanto, a aplicação direta do B100 nos motores do ciclo diesel não se faz de modo tão direto. A preparação de misturas binárias do tipo biodiesel/diesel confere uma viscosidade intermediária entre a dos seus componentes puros. A viscosidade cinemática do biodiesel padrão deve encaixar-se nos padrões estabelecidos pela ANP.

Tabela 5.5: Viscosidade cinemática das Amostras a 40 °C.

Amostras	Viscosidade Cinemática ($\text{mm}^2 \text{s}^{-1}$)	Especificação ANP ($\text{mm}^2 \text{s}^{-1}$)
Diesel	2,97	3,0-6,0
B5	3,05	
B10	3,15	
B15	3,20	
B20	3,29	
B25	3,34	
B50	3,75	
B100	4,60	
Óleo de Peixe	33,11	

5.7. Aspectos Moleculares do biodiesel de óleo de peixe.

O aumento das cadeias hidrocarbônicas pela adição de grupos metilas aumenta a área de superfície molecular e incrementa as forças de Van der Waals entre as cadeias adjacentes enquanto a presença de grupos funcionais do tipo éster e hidroxila aumentam as interações de dipolo-dipolo e ligação de hidrogênio, respectivamente; já a presença de insaturações C=C altera a conformação das cadeias graxas, tornando as forças intermoleculares menos efetivas (por desfavorecimento estérico) e a viscosidade menor.

A adição do biodiesel metílico do óleo de peixe ao diesel lhe confere um aumento linear nas etapas da destilação, como pode ser visto na Figura 5.7. Como visto anteriormente nos aspectos moleculares da viscosidade; grupos funcionais e oxigenados, principalmente ésteres e ácidos graxos, aumentam consideravelmente a viscosidade de uma amostra por aumentarem as interações intermoleculares do tipo dipolo-dipolo, mais fortes que as interações de Van der Waals, que são predominantes no diesel.

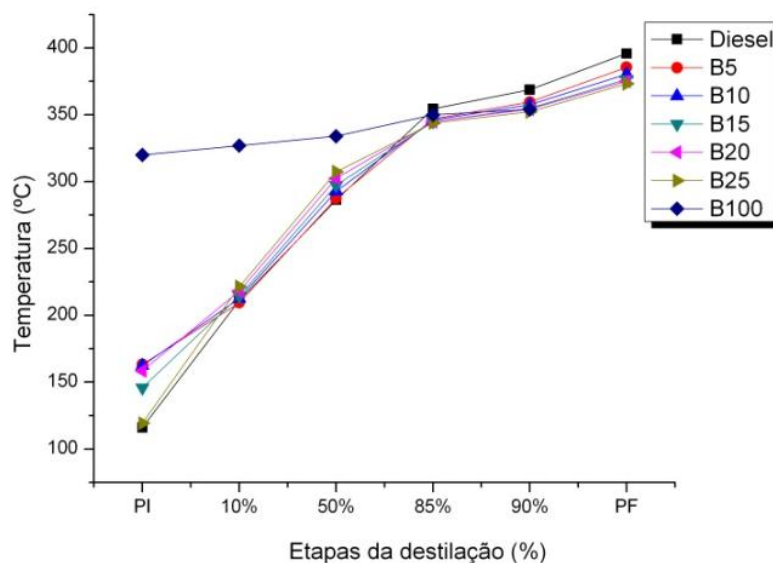


Figura 5.7: Estudo do comportamento das misturas binárias: Etapas da destilação

O ponto de fulgor das amostras, Figura 5.8a apresentou temperatura de combustão no intervalo de 52,5 a 155 °C sendo, portanto, superiores à temperatura ambiente caracterizando um comportamento vantajoso, por existir menor riscos de explosões nas condições normais onde é transportado, manuseado e armazenado.

As interações intermoleculares entre as cadeias adjacentes (biodiesel e diesel) têm como consequência a elevação da massa específica (figura 5.8 b) que está diretamente ligada com a estrutura das suas moléculas. Quanto maior o comprimento da cadeia carbônica do alquíster, maior será a massa específica, e estas apresentaram valores entre 840 a 890 kg.m⁻³ o que foi observado como aumento da concentração do biodiesel ao diesel. Esse comportamento contribui diretamente com o bom êxito do alto ponto de fulgor.

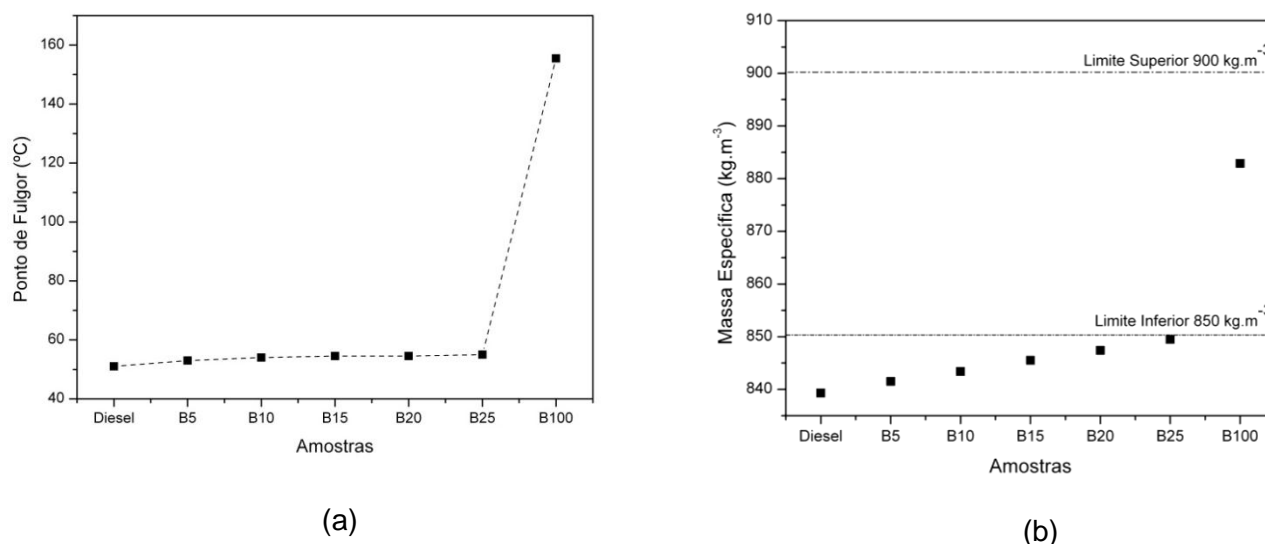


Figura 5.8: (a) Ponto de Fulgor das amostras, (b) Massa Específica das amostras.

5.8. Propriedades de Fluxos

Como a viscosidade de um fluido é inversamente proporcional a temperatura, ou seja, à medida que a temperatura decresce a viscosidade aumenta. Entretanto, faz-se necessário estudar as propriedades de Fluxo a frio de um combustível como: Ponto de Névoa (PN), Ponto de Fluidez (PF) e Ponto de Entupimento de Filtro a Frio (PEFF). Para essas técnicas a amostra B50(50% de biodiesel e 50% de diesel), considerada a amostra significativa. Foi submetida a análise com o objetivo de explicar com clareza o comportamento das propriedades de fluxos.

5.8.1. Ponto de Névoa e Fluidez

O abaixamento da temperatura causa a formação de núcleos de cristais parafínicos. A temperatura em que os cristais se tornam visíveis é definida como o ponto de névoa (PN). O ponto de fluidez (PF) é definido como a temperatura em que a aglomeração de cristais está disseminada é suficiente para impedir o escoamento livre do fluido. Na Figura 5.9 é mostrado o comportamento das amostras derivada do biodiesel do óleo de peixe em temperaturas baixas. A adição gradual de biodiesel não provocou alterações nos pontos de fluidez e névoa, para as amostras de diesel, B5 à B25 e para

mistura B50 que contém 50% de diesel e biodiesel verificou-se uma variação pouca significativa, atribuída a presença dos ésteres insaturados presentes no biodiesel que tendem a cristalizar em temperaturas mais baixas. Comparada com as amostras citada acima que tem maior concentração de diesel(hidrocarbonato saturado). Já para o biodiesel puro observamos a diminuição da temperatura bem acentuada, e isso é explicado por sua composição ser mais de insaturados, e também já é de se esperar, pois os peixes que possuem maior concentração de óleos são de origens marinhas e de águas bem profundas e essas águas são frias. Além disso, observou-se também a seqüência do comportamento das amostras. Onde inicialmente há formação dos primeiros cristais (ponto de névoa) e em seguida a perda de fluidez com a formação de aglomerados (ponto de fluidez).

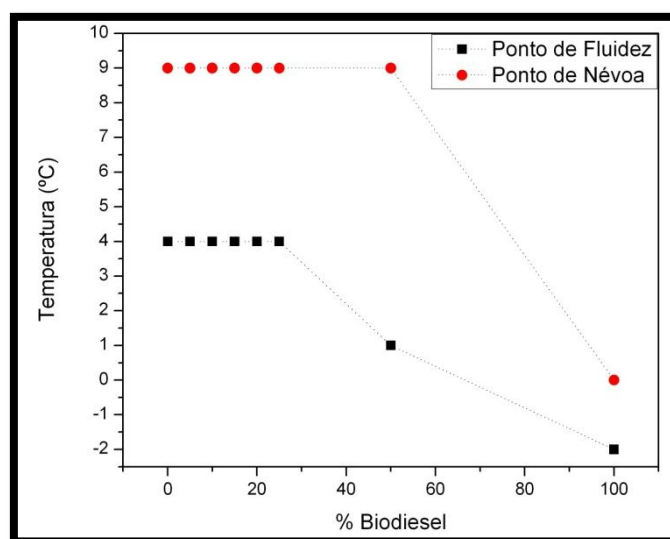


Figura 5.9: Propriedades de Fluxo das amostras.

A figura 5.10 ilustra o processo antes da cristalização e depois, demonstrando a formação de cristais através da técnica de ponto de névoa e fluidez.

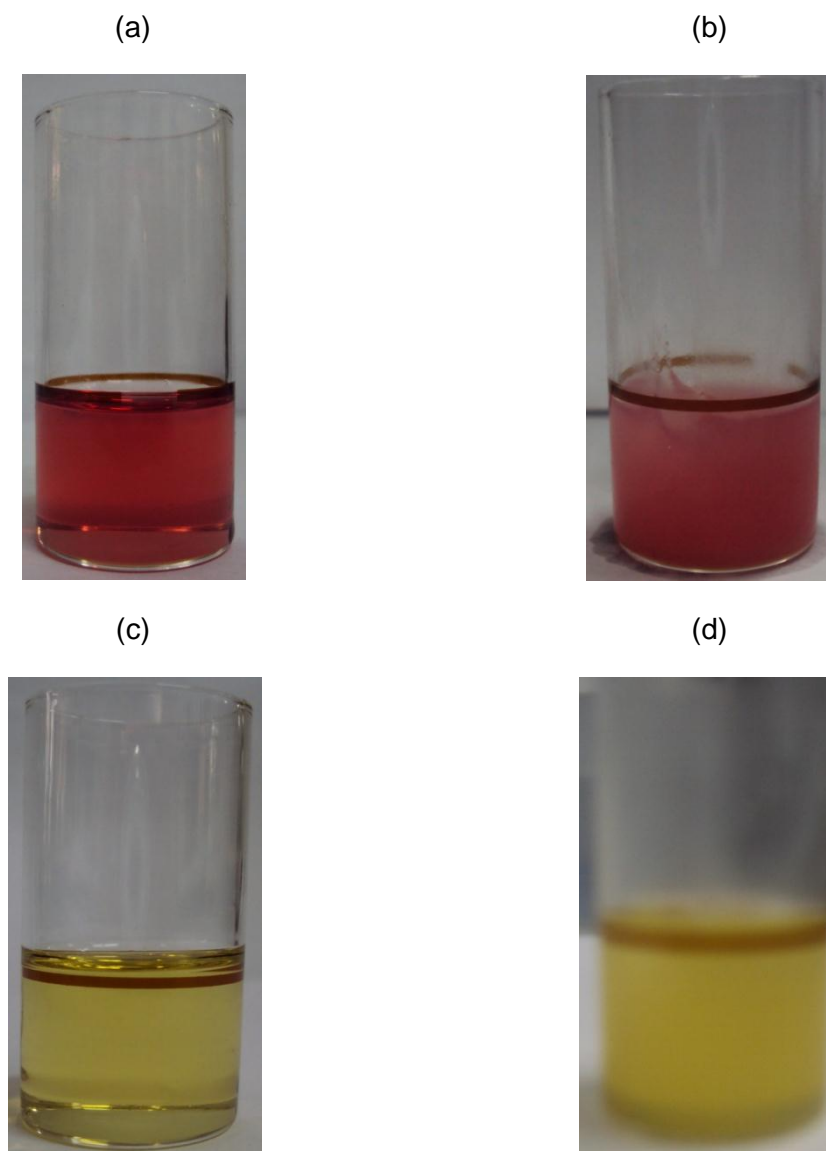


Figura 5.10: Aparência das amostras (a) e (c) antes do resfriamento diesel e biodiesel, (b) e (d) após o resfriamento diesel e biodiesel respectivamente.

5.8.2. Ponto de Entupimento de Filtro a Frio (PEFF)

A baixa temperatura, o biodiesel tende a solidificar-se parcialmente ou a perder sua fluidez, levando à interrupção do fluxo do combustível e entupimento do sistema de filtração, ocasionando problemas na partida do motor.

Para os valores aritméticos do ponto de entupimento de filtro a frio, (Tabela 5.6) das amostras B5 a B25 apresentaram um perfil semelhante as do

diesel demonstrando que a presença da adição da concentração de até 25% de biodiesel não foi suficiente pra essas temperaturas sofrerem alterações. Já para as amostras B50 e B100 foi observada diminuição nas suas temperatura que foram de 6,5 e -4,0 °C respectivamente, atribuída a presença de cadeias insaturadas. Isto provavelmente levou a uma conformação cis-cis. Essa conformação diminui as interações intermoleculares e dificulta o empacotamento das moléculas, que amenizam a possibilidade de solidificação do biodiesel. Podemos observar que na Tabela 5.7 todas as amostras apresentaram valores abaixo do limite estabelecido pela ANP, que é de 19 °C que são valores requeridos para as regiões Sul, Sudeste, Centro-Oeste e Bahia. Já para as demais localidades do Brasil esses valores não são estipulados e, portanto devem ser anotados.

Tabela 5.6: Ponto de Entupimento de filtro a frio das amostras

Amostras	Ponto de Entupimento (°C)	Especificação (ANP)
Diesel	8,0	19,0
B5	8,0	
B10	8,0	
B15	8,0	
B20	8,0	
B25	8,0	
B50	6,5	
B100	-4,0	

A figura 5.11 ilustra o processo antes da cristalização e depois, demonstrando a formação de cristais através da técnica de ponto de entupimento a filtro a frio.

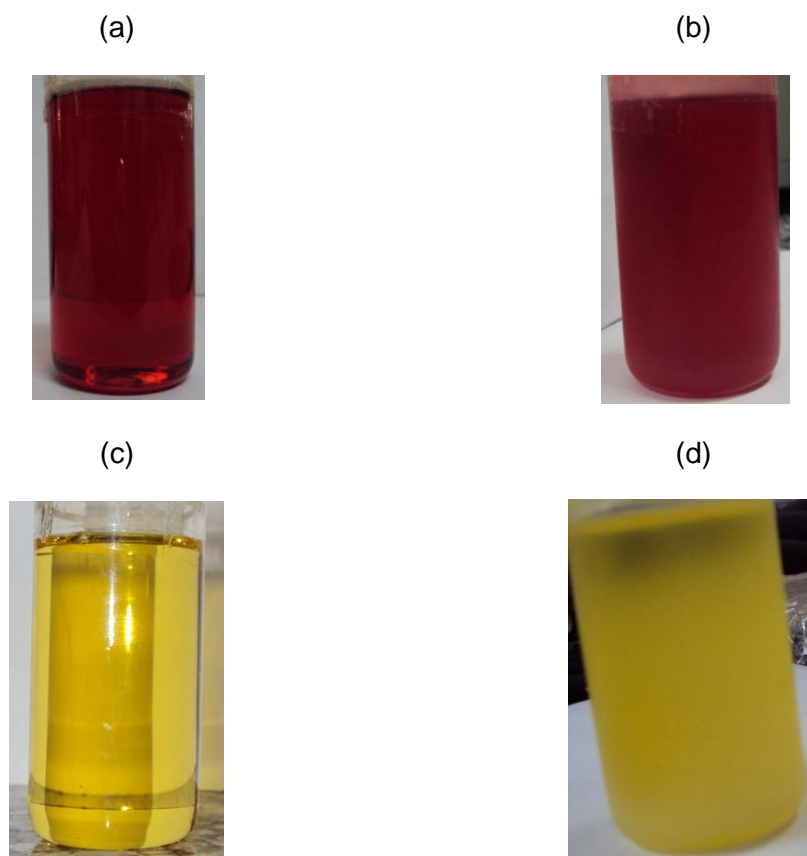


Figura 5.11: Aparência das amostras (a) e (c) antes do resfriamento diesel e biodiesel, (b) e (d) após o resfriamento diesel e biodiesel respectivamente.

5.8.3. Calorimetria Exploratória com Temperatura Modulada (TMDSC)

A técnica de TMDSC apresenta a vantagem de permitir medidas rápidas e precisas das características de fusão do combustível. Que fornece informações sobre características reversíveis e não reversíveis de eventos térmicos e permite observações únicas de estrutura e comportamento de materiais. A varredura do TMDSC sob resfriamento foi analisada para determinar a temperatura de congelamento, a temperatura de início de cristalização e pontos de fusão.

Conforme o estudo das propriedades de fluxo em temperaturas baixas verificou-se que não houve variações significativas das amostras do diesel, B5 e B50. Então para explicar com mais clareza o comportamento dessas amostras, foi submetido o estudo com o TMDSC

Por sua vez as curvas TMDSC apontam transições que correspondem às temperaturas de fusão/cristalização e transição líquido-líquido. Então este estudo proporcionou uma avaliação entre a relação dos comportamentos das amostras pelas técnicas de PF, PEFF e PN comparado com o TMDSC. A figura 5.12 ilustra a curva total de TMDSC do diesel e das misturas B5 e B50.

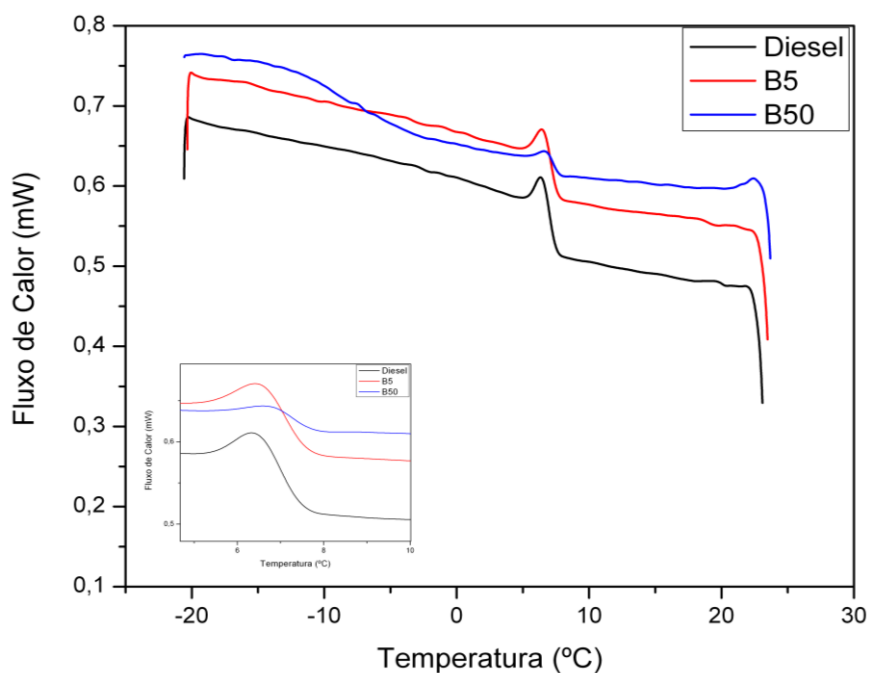


Figura 5.12: Curvas de resfriamento das amostras de diesel, B5 e B50.

A partir das temperaturas de cristalização foi possível avaliar as propriedades de fluidez. Ressalta-se que na formação do primeiro cristal de uma mistura, num processo de resfriamento os componentes mais pesados, e, portanto, de maiores pontos de fusão, precipitam primeiro e assim apresentam-se em maior proporção na composição do primeiro cristal (BALDOTTO, 2004). Logo é coerente afirmar que esses valores podem estar relacionados aos componentes mais pesados. A figura 5.13 indica os valores das temperaturas de congelamento, fusão e cristalização resultante da análise das curvas de TMDSC.

A cristalização de um líquido ocorre quando algumas moléculas se aproximam uma das outras, formando um núcleo cristalino, este servirá de núcleo de crescimento para a formação de um cristal maior. Após este processo a cristalização ocorre rapidamente, acompanhada da liberação de

calor, que é absorvida pelo líquido aumentando a temperatura até o ponto de congelamento.

Observa-se que o ponto de névoa está relacionado com a primeira transição de cristalização, tendo com evento principal a formação do primeiro cristal. O ponto de entupimento de filtro a frio localiza-se entre o primeiro e o segundo pico de cristalização onde boa parte do combustível solidifica impedindo um escoamento e o ponto de fluidez entre o segundo e o terceiro pico, indicando a perda total de do fluxo onde o combustível para de fluir.

À medida que aumenta a concentração de biodiesel no diesel intensifica gradativamente o caráter éster e as insaturações presentes na matriz do biodiesel, nas misturas. As temperaturas de congelamento e fusão aumentaram à medida que a concentração de biodiesel aumentou podendo ser atribuída a forma de empacotamento com diesel e a forma de interação entre a molécula do diesel e do biodiesel.

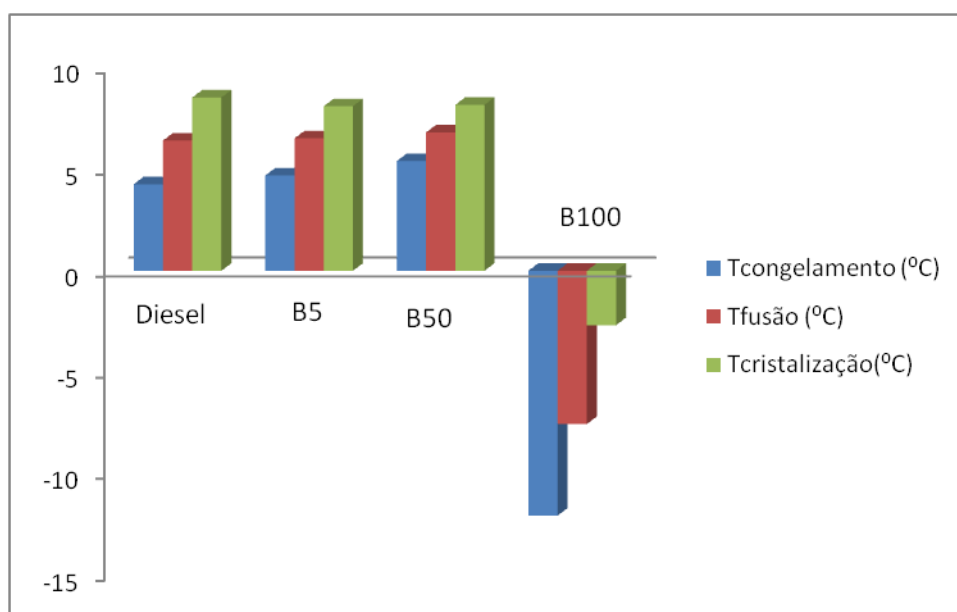


Figura 5.13: Valores das curvas TMDSC das amostras.

Para o biodiesel (figura 5.14) foram detectadas as três transições de cristalização que ocorrem entre 0 e -12 °C. É importante ressaltar que o biodiesel de óleo de peixe tem como éster majoritário o linoleato de metila (C18:2) que em sua estrutura contém duas insaturações e segundo a literatura

o ponto de fusão deste composto é de 5 °C (MORETTO E FETT, 1998). Que demonstra que as moléculas saturadas tendem a se solidificar mais facilmente do que as moléculas insaturadas.

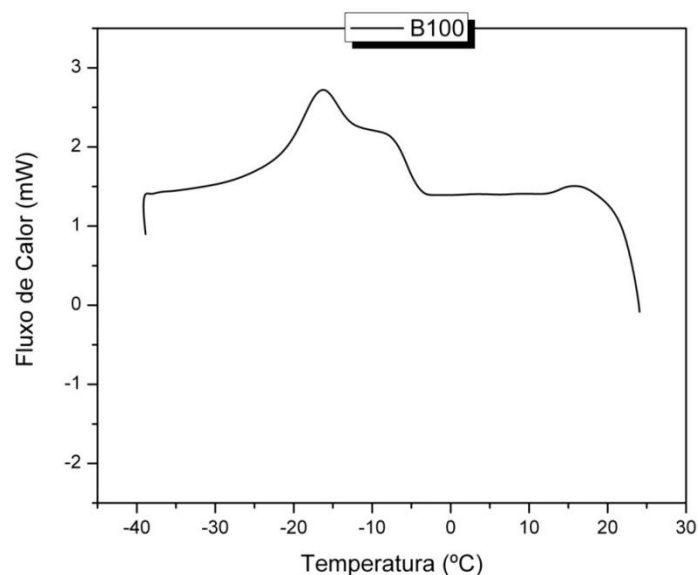


Figura 5.14: Curvas TMDSC para o biodiesel

A tabela 5.7 indica os valores dos processos resultantes de cristalização. Por possuir insaturações é de se esperar que a transição de cristalização inicie em temperaturas mais baixas. O biodiesel obtido através do óleo de peixe comparado com o diesel confere ao biodiesel menor temperatura de fusão. Estes valores estão em concordância com o fato desses ésteres serem constituídos também pelos ácidos graxos insaturados linoléico, linolênico e palmítico que apresentam baixos pontos de fusão,

Tabela 5.7: Valores das curvas de TMDSC para o biodiesel.

Amostra	Temperatura de Congelamento (°C)	Temperatura de Fusão (°C)	Temperatura de Cristalização (°C)
Biodiesel	-12,06	-7,55	-2,68

5.9. Consumo do Combustível

Nesse ensaio observou-se que as amostras não apresentaram diferenças significativas no consumo em um intervalo de: 5 a 25% (0,521;

0,535L/h) . Isso significa que o consumo do motor não alterou com a adição de biodiesel na matriz do diesel, cujos valores são próximos o valor do diesel (0,600L/h), embora o consumo do motor se mostrou sensível à adição do biodiesel esse comportamento e observado na figura 5.15. Esses resultados corroboram para o uso de combustível com maior concentração, ou seja, o biodiesel puro, pois não afetará as condições do motor (especificamente para o motor utilizado neste trabalho e as condições específicas).

Para biodiesel puro foi encontrado o maior consumo (0,734 L/h). Esse comportamento pode ser atribuído ao fato do baixo valor do poder calorífico do mesmo (LOPES, 2005).

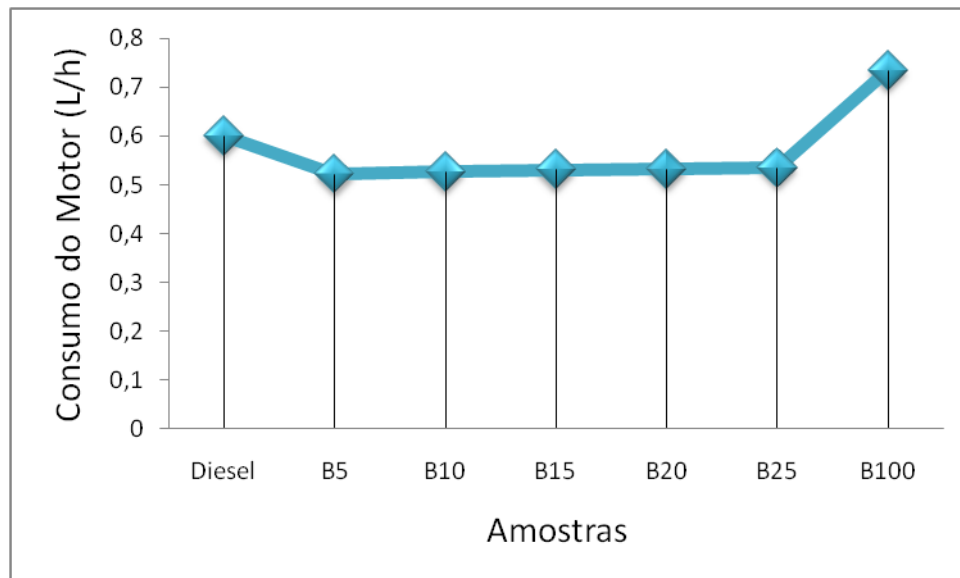


Figura 5.15: Consumo do combustível.

Capítulo VI

Conclusão

6. CONCLUSÃO

A partir dos resultados desse trabalho, pode-se concluir que:

- Após a neutralização as propriedades físico-químicas do óleo de peixe apresentaram boas condições para a obtenção do biodiesel metílico;
- A partir da reação de transesterificação o biodiesel obtido apresentou resultados satisfatórios quanto às suas características físico-químicas, obedecendo às normas estabelecidas pela Agência Nacional de Petróleo, Gás natural e Biocombustíveis. (ANP).
- A CG-EM identificou eficientemente a composição do teor de ácidos graxos ésteres de ácidos graxos poliinsaturados, mostrando a presença de 31,57% de linoleato de metila, componente de maior concentração do biodiesel de peixe;
- Os espectros na região do infravermelho mostraram fortes absorções de deformação axial C=O em 1745 cm^{-1} do éster evidenciando a obtenção do éster metílico proveniente da transesterificação. E para as misturas houve uma intensidade da absorção de C=O com a adição de biodiesel;
- O ponto de fulgor apresentou temperatura superior à ambiente para o biodiesel e as suas misturas biodiesel/diesel mostraram que existe menos risco de explosões nas condições normais onde é transportado, manuseado e armazenado;
- As interações intermoleculares entre as cadeias adjacentes (biodiesel e diesel) têm como consequência a elevação da massa específica, a qual contribui diretamente para a elevação do alto ponto de fulgor;
- Grupos oxigenados, principalmente ésteres e ácidos graxos aumentam consideravelmente a viscosidade por aumentarem as interações intermoleculares. A adição do biodiesel metílico de peixe ao diesel confere um aumento linear na viscosidade dinâmica e cinemática;

- O óleo de peixe, o biodiesel, o diesel e as misturas apresentam comportamento newtoniano isentado qualquer força externa para o seu escoamento;
- A partir das curvas de viscosidade em função da temperatura, observou-se que as misturas (biodiesel/diesel) apresentam perfis semelhantes aos do diesel. À medida que a temperatura diminui a viscosidade aumenta por formar aglomerados e cristais;
- As curvas TMDSC mostram que o ponto de névoa está relacionado com o primeiro pico de cristalização, enquanto os pontos de escoamento e de entupimento de filtro a frio surgem entre o primeiro e o segundo pico de cristalização. Confirmando os resultados obtidos nas propriedades de fluxos versus TMDSC;
- A adição do biodiesel no diesel conferiu às respectivas misturas, B5 à B25, uma melhora quanto ao consumo do motor;
- Podendo assim concluir, com o estudo do monitoramento, que o óleo de peixe é uma alternativa para a produção de biodiesel. Bem como as misturas diesel/biodiesel apresentam-se como uma alternativa para uso comercial em motores ciclo diesel, cujas propriedades apresentadas se encontram dentro da especificação da ANP.

Capítulo VII

Propostas Futuras

7. PROPOSTAS FUTURAS

- Extrair os antioxidantes do subproduto da uva e da alfavaca;
- Avaliar a eficiência no retardamento do processo de oxidação, quando adicionado antioxidante as amostras de biodiesel;
- Determinar as propriedades fluidodinâmicas das amostras de biodiesel tais como: Viscosidade Cinemática e Dinâmica, Ponto de névoa e Ponto de Fluidez e Ponto de Entupimento de Filtro a Frio;
- Acompanhar a estabilidade oxidativa das amostras através do Método EN 14112 (Rancimat), Calorimetria Exploratória Diferencial Pressurizada (PDSC) e PetrOXY antes e durante o armazenamento;
- Avaliar através da técnica espectroscopia UV/Vis os processos de oxidação nas amostras de biodiesel;
- Monitorar os parâmetros de qualidade do biodiesel metílico de vísceras de tilápia com a adição de aditivo durante seis meses de armazenamento;
- Avaliar e comparar as propriedades das misturas de biodiesel com o óleo diesel através da técnica difração de Raio-X (DRX).
- Determinar a quantidade de micro resíduo de carbono formado; após a evaporação e pirólise das amostras de biodiesel.

Capítulo VIII

Referências

8. REFERÊNCIAS

ALBERTA, N. A.; FREDERIK, R. V. V.; BENJAMIN, K. S. FTIR determination of free fatty acids in fish oils intended for biodiesel production. *Process Biochemistry* 44: 401–405, 2009.

ALBUQUERQUE, M. C. G.; MACHADO, Y. L.; TORRES, A. E. B.; AZEVEDO, D. C. S.; CAVALCANTE JR, C. L.; FIRMIANO, L. R.; PARENTE JR, E. J. S. Properties of biodiesel oils formulated using different biomass sources and their blends. *Renewable Energy*, 34:857– 859, 2009.

ANP. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, Disponível em: <<http://www.anp.gov.br>>. Acessado em: 30/01/2010.

ARANGO G. H. Metabolitos primarios de interés farmacognósico. Colômbia: Universidade Antioquía, 2002.

ARRUDA, F. L. Aproveitamento do resíduo do beneficiamento da tilápia do nilo (*Oreochromis niloticus*) para obtenção de silagem e óleo como subprodutos.. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba. 2006.

BERRIOS, M.; SKELTON, R. L.; *Chem. Eng. J.* 144, 459, 2008.

BIMBO, A. P. The emerging marine oil industry. *The Journal American of the Oil Chemists Society*, v. 46, n 5, p. 706-715, 1991.

BIMBO, P.; CROWTHER, J. B. Fish oils: processing beyond crude oil. *Info fish International*, v.6, n. p. 20-25, 1991.

BIODIESEL STANDARD; *ASTM D6751*, USA, 2002.

BIODIESEL STANDARD; *ASTM PS 121*, USA, 1999.

BIODIESEL STANDARD; *EN 14214*, European Standard Organization, 2003.

CANDEIA, R. A., SILVA, M. C. D., CARVALHO FILHO, J. R., BRASILINO, M. G. A., BICUDO, T. C., SANTOS, I. M. G., SOUZA, A. G. Influence of soybean

biodiesel content on basic properties of biodiesel diesel blends. *Fuel (Guildford)* 88: 738-743, 2009.

CAVALETT, O.; ORTEGA, E. Integrated environmental assessment of biodiesel production from soybean in Brazil, *Journal of Cleaner Production* 18: 55–70, 2010.

CONCEIÇÃO, M. M.; CANDEIA, R. A.; DANTAS, H. J.; SOLEDADE, L. E. B.; FERNANDES, J. V. J.; SOUZA, A. G. Rheological behavior of castor oil biodiesel. *Energy Fuel* 19:2185–8, 2005.

CURI, R., MIYASAKA C.K., POMPÉIA C., PROCOPIO J. DABDOUB, M. J.; BRONZEL, J. L.; RAMPIN, M. A.; Biodiesel: visão crítica do status atual e perspectivas na academia e na indústria. *Quim. Nova*, Vol. 32, No. 3, 776-792, 2009.

DANTAS, M. B.; CONCEIÇÃO, M. M.; FERNANDES JR., V. J.; SANTOS, N. A.; desempenho esportivo. 5ª ed, 138-177p, 2007.

DIAS, P. S.; VENDRUSCOLO, C. T.; VENDRUSCOLO, J. L. S.; *Reologia de Xantana: uma Revisão sobre a Influência de Eletrólitos na Viscosidade de Soluções Aquosas de Gomas Xantana*; Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas, Londrina, vol. 25, nº 1, pg. 15-28, janeiro/junho 2004.

Disponível em: <<http://www.ibama.gov.br>>. Acesso em: 20 de maio de 2010.

EL-MASHAD, H. M., ZHANG, R., AVENA-BUSTILLOS, R. J. A two- step process for biodiesel production from salmon oil, *Biosystems engineering* 99: 220 – 227, 2008.

ENCINAR, J. M.; GONZÁLEZ, J. F.; SABIO, E.; RAMIRO, M. J.; *Ind.Eng.Chem. Res.* v.38, p. 2927, 1999.

FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. S.; SCABIO, A.; Oxidative stability of biodiesel from soybean oil fatty acid ethyl esters; *Sci. Agric. Piracicaba. Brazil*, 2005.

FREEDMAN, B.; BUTTERFIELD, R. O.; PRYDE, E. H.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* 63, 1375, 1986.

GALVÃO, L. P. F. C. Avaliação Termoanalítica da eficiência de antioxidantes na estabilidade oxidativa do biodiesel de mamona. Programa de Pós-Graduação em Química, UFRN. Dissertação de Mestrado, 2007.

GARCIA, C. C.; COSTA, B. J.; VECHIATTO, W.W. D.. Influência da concentração do biodiesel metílico de palma no comportamento de misturas biodiesel/diesel, I Congresso Brasileiro da Rede de Biodiesel, Brasília-DF, 2006.

HARTMAN, L.; LAGO, B. C. A rapid preparation of fatty acid methyl esters from lipids. *Laboratory Practice*, V. 22, P. 475-477, 1973.

<http://www.cnpma.embrapa.br/projetos/index.php3?sec=aquic:::27>. Acesso em 13/11/2009.

http://www.ethos.org.br/_Uniethos/Documents/PROPOSTA%20DE%20REAPROVEITAMENTO.PDF>. Acesso: 04 de maio de 2009.

<http://www.tecbio.com.br/downloads/livro%20biodiesel.pdf>. Acessado em: 10 de agosto de 2009.

IBAMA - Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis. Projetos IBAMA. 2008.

JOSHI, R. M., PEGG, M. J. Flow properties of biodiesel fuel blends at low temperatures. *Fuel* 86: 143–151, 2007.

KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P. Manual do Biodiesel. Traduzido do original “The Biodiesel Handbook” por Luiz Pereira Ramos. Editora Edgard Blücher, São Paulo – SP, 2006.

KNOTHE, G.; STEIDLEY, K. R. Kinematic viscosity of biodiesel fuel components and related compounds. Influence of compound structure and comparison to petrodiesel fuel components. *Fuel*, 84, 1059, 2005.

LAPUERTA, M.; FERNÁNDEZ, J. R.; MORA, E. F.; Correlation for the estimation of the cetane number of biodiesel fuels and implications on the iodine number, *Energy Policy* 37: 4337–4344, 2009.

LAWSON, H. Aceites y grasas alimentarios – Tecnología, utilización y nutrición. Zaragoza: Acribia, p. 333, 1994.

LEITE J. M. Otimização das condições de produção de ésteres etílicos a partir de óleo de peixe com elevado teor de ácidos graxos. v. 5, p. 956-959; 2006.

LIN, C. Y., LI, R. J. Fuel properties of biodiesel produced from the crude fish oil from the soapstock of marine fish. *Fuel processing technology*, 90: 130 – 136, 2009.

LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; CRUZ, R. S. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. *Química Nova*, Vol. 32, No. 6, 1596-1608, 2009.

LOPES, A.; REIS, G.N.; DABDOUB, M.J.; FURLANI, C.E.A.; SILVA, R.P.; CÂMARA, F.T.; BATISTA, A.C.F.; BARBOSA, P.B. Trator funcionando com biodiesel filtrado e destilado. Varginha-MG, II Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Combustíveis e Biodiesel, 2005.

MAIA, E. L.; RODRIGUEZ-AMAYA, D. B. Avaliação de um método simples e econômico para a metilação de ácidos graxos com lipídios de diversas espécies de peixes. *Revista do Instituto Adolfo Lutz*, São Paulo, v. 53, n. 1/2, p. 27-35, 1993.

MENG, X.; CHEN, G.; WANG, Y.; Biodiesel Production from Waste Cooking Oil via Alkali Catalyst and Its Engine Test; *Fuel Processing Technology*, 2008.

METCALFE, L.D.; SCHMITZ, A.A.; PELCA, J.R. Rapid preparation of fatty acid esters from lipids for gas chromatographic analysis. *Analytical Chemistry*, v.38, n. 3, p. 514-515, 1966.

MORETTO, E.; FETT, R. Definição de óleos e Gorduras tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos. São Paulo. Varela, p. 144 1998.

MORETTO, E.; FETT, R. Óleos e gorduras vegetais: processamento e análises. 2º. ed. rev. Florianópolis: UFSC, 1989.

MOURA, J. M. L. N., GONÇALVES, L. A. G., SOARES, M., RIBEIRO, A. P. B. Otimização das condições de produção de ésteres etílicos a partir de óleo de peixe com elevado teor de ácidos graxos ω³. *Quim. Nova*, Vol. 29, No. 5, 956-959, 2006.

OETTERER, M. Industrialização do pescado cultivado. Guaíba: Agropecuária, p. 200.2002.

OETTERER, M.; D'ARCE, R. M. A.; SPOTO, M. H. F. Fundamentos de Ciência e Tecnologia de Alimentos. Barueri: Manole, p. 99-134. 2006.

ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS PARA AGRICULTURA E ALIMENTAÇÃO (FAO). Fisheries Department. The State of World Fisheries and Aquaculture 2008 (SOFIA). home: FAO, 2008. Disponível em: <<http://www.fao.org/DOCREP/003/X8002E/X8002E00.htm>>. Acesso: 4 de maio 2010.

PESSATTI, M. L. Aproveitamento dos subprodutos do pescado. Relatório Final de Ações Prioritárias ao Desenvolvimento da Pesca e Aqüicultura no Sul do Brasil, Convênio Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, Universidade do Vale do Itajaí, MA/SARC, n. 003/2000. 2001.

Plano Nacional de Agroenergia 2006/2011; Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento; Secretaria de Produção e Agroenergia; Embrapa Informação Tecnológica, Brasília, DF, 2º edição revisada, 2006. Disponível em www.agricultura.gov.br/portal/page?_pageid=33,2864458&_dad=portal&_schem=portal. Acesso em abril de 2010.

RAMADHAS AS, JAYARAJ S, MURALEEDHARAN C. Biodiesel production from high FFArubber seed oil. *Fuel* 84:335–40, 2005.

REGITANO D' ARCE, M. A. B. A química dos lipídeos: Fundamentos para a produção de biodiesel. Agronegócios de Plantas Oleaginosas: Matérias-Primas para Biodiesel. Piracicaba: ESALQ, p. 181-191. 2006.

ROCHA, A. M. J.; Estimativa da incerteza associada á determinação da viscosidade cinemática de óleos lubrificantes, Metrologia, Sociedade Brasileira de Metrologia. 2003.

RODRIGUES, K. K.; *Biodiesel de Óleo de Peixe*; desenvolvido na disciplina Tecnologia Orgânica Experimental (EQO-595) ministrada pela Professora Cheila Gonçalves Mothé, Graduação em Engenharia Química, EQ/UFRJ, 2008.

SANTOS, N. A., SANTOS, J. R. J., SINFRÔNIO, F. S. M., BICUDO, T. C., SANTOS, I. M. G., ANTONIOSI FILHO, N. R., FERNANDES Jr., V. J. and SOUZA, A. G. Thermo-Oxidative Stability and Cold Flow Properties of Babassu Biodiesel by PDSC and TMDSC Techniques. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 96, 2009. doi: 10.1007/s10973-008-9719-2.

SCHRAMM, G.; Tradução e Adaptação: MOTHÉ, C.G.; CORREIA, D.Z.; PETRI, H.M.; GONÇALVES, M., CARESTIATO, T.; *Reologia e Reometria: Fundamentos Teóricos e Práticos*; Artiber Editora, São Paulo, 2º edição, 2006.

SCHUCHARDT, U.; RIBEIRO, M. L.; GONÇALVES, A. R.; *Quim. Nova*, 24, 247. 2007.

SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; "Identificação Espectroscópica de Compostos Orgânicos", 6ª Ed., LTC, 2000.

SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B., *Química Orgânica*, 8ª ed., Rio de Janeiro: LTC, 2006.

STORI, F. T.; BONILHA, L. E. C.; PESSATTI, M. L. Proposta de aproveitamento dos resíduos das indústrias de beneficiamento de pescado de

Santa Catarina com base num sistema gerencial de bolsa de resíduos. São Paulo, 2002. :

VARGAS, R.M.; SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; Direct solid sampling by flame atomic absorption spectrometry: Determination of manganese in coal samples. *J. Braz. Chem. Soc.* 9: 199, 1998.

VASCONCELOS, A. F. F. Conformidade de Misturas de Biodiesel Etílico quanto aos Parâmetros Reológicos, Fluidodinâmicos, Oxidativos e Carburantes. João Pessoa - PB. Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal da Paraíba, UFPB. Tese de Doutorado, 2009.

VISENTAINER, J. V. *et al.* Composição físico-química e de ácidos graxos em fígados de tilápias (*Oreochromis niloticus*) submetidas as fornecimento de rações diferenciadas à base de óleos de girassol e linhaça. *Anais da Associação Brasileira de Química*, v. 51, n. 1, p. 18- 21, 2003.

WRIGHT, H.J.; SEGUR, J.B.; CLARK, H.V.; COBURN, S.K.; LANGDON, E.E.; DUPUIS, R.N.; *Oil & Soap*. 2: 145, 1944.