



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
ESCOLA POLITÉCNICA
PROGRAMA DE POS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA INDUSTRIAL-PEI**

MANUEL JOSE SALTARIN

**PRODUÇÃO DE BIODIESEL EM LABORATÓRIO A PARTIR DE ÓLEO E
GORDURA RESIDUAL PELA ROTA ETÍLICA COM HIDRÓXIDO DE SÓDIO**

Salvador
2013

MANUEL JOSE SALTARIN

**PRODUÇÃO DE BIODIESEL EM LABORATÓRIO A PARTIR DE ÓLEO E
GORDURA RESIDUAL PELA ROTA ETÍLICA COM HIDRÓXIDO DE SÓDIO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação à
Escola Politécnica, da Universidade Federal da Bahia,
como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre
em Engenharia Industrial.

Orientador: Prof. Dr. Ednildo Andrade Torres

Co-orientador: Prof. Dr. Francisco Gaudêncio M. Freires

Salvador
2013

S176 Saltarin, Manuel Jose.

Produção de biodiesel em laboratório a partir de óleo e
gordura residual pela rota etílica com hidróxido de sódio
/ Manoel Jose Saltarin. – Salvador, 2013.

152f. : il. Color.

Orientador: Prof. Dr. Ednildo Andrade Torres.

Co-orientador: Prof. Dr. Francisco Gaudêncio M. Freires.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal da Bahia.
Escola Politécnica, 2013.

1. Biodiesel. 2. Álcool. 3. Catálise. I. Torres, Ednildo
Andrade. II. Freires, Francisco Gaudêncio M. III. Universidade
Federal da Bahia. IV. Título.

CDD: 665.5384

A

DEUS pela sabedoria, pela graça e prosperidade que nunca falta em minha vida.

Meus Pais, Rômulo e Maria, que me deram amor, ensinamento, caráter e as virtudes, que me ajudaram a empreender todos os meus objetivos, tanto na minha vida pessoal como profissional.

Minha irmã, Ana, obrigada pela força.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Ednildo Andrade Torres pela oportunidade, orientação e confiança;

Ao Prof. Dr. Francisco Gaudêncio M. Freires pela orientação.

Aos colegas do LEN e o PEI: Eduardo Medrado, Milla Leal, Joseneldes Gomes, Marcos Fábio De Jesus, Eduardo Pinto, David Santos, Graciene Brito, Tito Santos, Carine Tondo Alves, Marcelo Silva, Vera Araújo, Sônia Villamizar, Taitane Woytysiak , Pablo Rodrigues, Leonardo Queiroz, Raimundo Menezes, Reiner Requião, Mateus Sampaio, Robison Xavier e Adelmo Aguiar pela disposição para ajudar;

Ao programa da Pós – Graduação em Engenharia Industrial (PEI) pela oportunidade de realização do mestrado.

Aos professores do programa de Pós – Graduação em Engenharia Industrial (PEI) que, sem dúvida, contribuíram para a minha realização pessoal, e também pela busca do desenvolvimento de novas fontes renováveis de energia.

Ao CNPq pela bolsa.

SALTARIN, Manuel Jose. **Produção de Biodiesel em Laboratório a Partir de Óleo e Gordura Residual pela Rota Eólica com Hidróxido de Sódio**. 152f. 2013. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2013.

RESUMO

Neste trabalho foram caracterizados ésteres etílicos para uso como combustível em motores de ignição por compressão. Foi analisada a transesterificação de óleos e gorduras residuais a partir da rota etílica e catálise alcalina. As condições de processo utilizadas foram: razão mássica de etanol em relação ao OGR (30%, 40%, 50%), a temperatura reacional de 60°C, 67,5°C, 75°C, hidróxido de sódio (NaOH) 0,5% em massa em relação ao OGR, tempo de reação de 2 horas sob agitação de 600 rpm. A reação de transesterificação foi estudada com um planejamento experimental 2^3 em triplicata no ponto central totalizando 11 experimentos. A concentração de ésteres foi determinada por cromatografia gasosa e o biodiesel foi caracterizado pela análise de sua massa específica, ponto de fulgor, viscosidade, índice de acidez, teor de água, corrosividade ao cobre, e do ponto de entupimento, de acordo com as especificações de qualidade de ANP, 14/2012. Os melhores resultados foram obtidos utilizando razão mássica de etanol em relação ao OGR de 50%, temperatura de 60 °C, o que resultou numa conversão global de 97,31 % em ésteres. Durante a análise, os parâmetros de massa específica, ponto de fulgor, teor de água, viscosidade cinemática, corrosividade ao cobre, e ponto de entupimento, apresentaram valores típicos, de acordo com as especificações da ANP. Por outro lado, o índice de acidez foi superior ao do diesel convencional, devido ao tempo de armazenamento, o índice acidez pode aumentar com o tempo de estocagem, devido ao contato do biodiesel com a umidade gerada no tempo que o biodiesel é armazenado. As características do produto final foram muito semelhantes às características do óleo diesel.

Palavras-chave: Biodiesel, transesterificação, óleo e gordura residual, etanol, catálise alcalina.

SALTARIN, Manuel Jose. **Produção de Biodiesel em Laboratório a Partir de Óleo e Gordura Residual pela Rota Etilica com Hidróxido de Sódio**. 152f. 2013. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2013.

ABSTRACT

In this work ethyl esters for use as fuel in compression-ignition engines were characterized. The transesterification of waste cooking oil (WCO) produced from ethylic and alkaline catalyst has been analysed. The operational variables used were: ethanol/oil molar ratios of 30%, 40%, 50% wf, the reaction temperature used was 60°C, 67.5°C, 75°C, the catalyst used was NaOH and its concentration was 0.5% wf in relation to the WCO, the reaction time was set to 2 hours at an agitation of 600 RPM. To complete the experiment, the biodiesel was characterized by the ASTM standards and their percentage conversion by gas chromatography analysis. The transesterification reaction of ethyl frying oil was analysed with an experimental design with 2³ triplicate at the midpoint to evaluate the effect of temperature and molar ration totalling 11 experiments. The concentration of ethyl esters was determined by gas chromatography. The biodiesel was characterized by analysis of its specific mass, flash point, viscosity, acid number, water content, corrosiveness to copper, and plugging point, according to ASTM standards. The best results were measured by using an ethanol/oil molar ratio of 50%wf, and a temperature of 60°C, which resulted in an overall conversion of 97.31% to esters. The analysis of mass specified flash point, water content, viscosity, corrosiveness to copper, and plugging point of the biodiesel obtained showed standard values in accordance with ASTM. On the other hand, the level of acidity was higher than in conventional diesel (the acidity index may increase with storage time due to the biodiesel being in contact with moisture generated during the period that it is stored). The final product showed very similar characteristics to the typical range for conventional diesel; therefore ethyl ester, obtained from the transesterification of waste cooking oil, can be used as an alternative to fossil fuels.

Keywords: Biodiesel, transesterification, Waste cooking oil, ethanol, alkaline catalyst

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Consumo de biodiesel em países selecionados.....	24
Figura 2 - Evolução anual da produção, da demanda compulsória e da Capacidade nominal autorizada pela ANP no Brasil.	25
Figura 3 - Evolução mensal da produção, da demanda Compulsória e da capacidade nominal autorizada pela ANP No Brasil	26
Figura 4 - Produção demanda compulsória e capacidade nominal autorizada pela ANP por região em janeiro de 2013.....	26
Figura 5 – Emissões de dióxido de carbono no mundo a partir de 2007 ao 2035.....	29
Figura 6 - Reação de transesterificação	32
Figura 7 - Matérias-primas utilizadas para produção de biodiesel (perfil Nacional)	36
Figura 8 - Cadeia logística e logística reversa de óleos vegetais comestíveis virgens refinados	47
Figura 9 - Modelo conceitual da coleta de óleo residual de fritura	51
Figura 10 - Produção de etanol carburante.....	57
Figura 11 - Consumo de etanol carburante	57
Figura 12 - Exportações brasileiras de etanol.....	58
Figura 13 - Diagrama de fluxo de processo do processo experimental	71
Figura 14 - Diagrama processo de Pré-Tratamento de OGR no Laboratório	74
Figura 15 - Aquecimento do OGR.....	74
Figura 16 - Reator de vidro e controlador de temperatura PID marca Novus modelo 1100 ...	75
Figura 17 - Mistura biodiesel/glicerina em repouso, visando à separação de fases. Fase clara: biodiesel; fase escura glicerina bruta.	76
Figura 18 - Lavagem do biodiesel	77
Figura 19 - secagem do biodiesel	78
Figura 20 - Armazenamento do biodiesel	78
Figura 21 - Fluxograma de Processo De Produção de Biodiesel	79
Figura 22 - Planejamento de experimento 2 ⁿ com triplicata no ponto central.....	93
Figura 23 - Diagrama de fluxo de processo da logística reversa na produção do biodiesel ..	115
Figura 24 - Gráfico dos efeitos principais.	120
Figura 25 - Gráfico das interações.	122
Figura 26 - Gráfico de contorno entre razão mássica temperatura e conversão de ésteres....	123
Figura 27 - Comparação da medição do parâmetro Massa específica conforme o limite da ANP.....	131
Figura 28 - Comparação da medição do parâmetro Ponto de fulgor conforme ao limite da ANP.....	131
Figura 29 - Comparação da medição do parâmetro viscosidade cinemática conforme ao limite da ANP.....	132
Figura 30 - Comparação da medição do parâmetro índice de acidez conforme o limite da ANP	132
Figura 31- Comparação da medição do parâmetro teor de água conforme ao limite da ANP.	133
Figura 32 - Comparação da medição do parâmetro Ponto de entupimento conforme o limite da ANP.....	133
Figura 33 - Comparação da medição do parâmetro corrosividade, conforme o limite da ANP	134

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - porcentual das matérias-primas utilizadas para produção de biodiesel por região no mês de janeiro dos 2013.....	27
Tabela 2 - Características dos óleos vegetais mais importantes para produção de biodiesel...	35
Tabela 3 - Distribuição de geração de OGR.....	39
Tabela 4 - Padrões de qualidade do biodiesel	60
Tabela 5 - Planejamento de experimentos.....	73
Tabela 6 - Incerteza na razão mássica etanol / óleo.....	90
Tabela 7 - Incerteza da medição da temperatura de reação.....	92
Tabela 8 - Faixa de incerteza na conversão de ésteres.....	93
Tabela 9 - Avaliação da incerteza para as combinações do planejamento experimental com probabilidade de abrangência igual a 90%. O fator de abrangência é baseado na distribuição t.	94
Tabela 10 - Dados de medição do teor de água.	96
Tabela 11 - Incerteza-padrão do teor de água.	96
Tabela 12 - Dados da estimação e incerteza da amplitude.....	97
Tabela 13 - Teor de água e incerteza expandida.....	97
Tabela 14 - Dados da análise de índice de acidez.....	98
Tabela 15 - Incerteza-padrão da massa	99
Tabela 16 - Incerteza-padrão do volume.....	99
Tabela 17 - Dados da estimação e incerteza da amplitude da massa.....	99
Tabela 18 - Dados da estimação e incerteza da amplitude da volumem.....	100
Tabela 19 - índice de acidez e incerteza expandida da massa.....	100
Tabela 20 - índice de acidez e incerteza expandida do volumem.....	100
Tabela 21- índice de acidez e incerteza expandida do volumem.	101
Tabela 22 - Dados da análise de índice de acidez do experimento 11 depois de um ano estocado.....	102
Tabela 23 - Tempos de medição da viscosidade cinemática.....	104
Tabela 24 - Incerteza-padrão do tempo.....	105
Tabela 25 - Dados da estimação e incerteza da amplitude.....	105
Tabela 26 - tempo médio e incerteza expandida.	105
Tabela 27 - viscosidade cinemática e incerteza expandida.	106
Tabela 28 - Dados da análise de massa específica do biodiesel.....	107
Tabela 29 - Incerteza-padrão da massa	107
Tabela 30 - Dados da estimação e incerteza da amplitude.....	108
Tabela 31- massa específica e incerteza expandida.....	108
Tabela 32 - Dados da análise de ponto de fulgor do biodiesel.....	109
Tabela 33 - Incerteza-padrão do ponto de fulgor.....	109
Tabela 34 - Dados da estimação e incerteza da amplitude.....	110
Tabela 35 - Ponto de fulgor e incerteza expandida.....	110
Tabela 36 - Dados da análise do ponto de entupimento do biodiesel.....	111
Tabela 37 - Incerteza-padrão do ponto de fulgor.....	111
Tabela 38 - Dados da estimação e incerteza da amplitude.....	111
Tabela 39 - Ponto de entupimento e incerteza expandida.....	112
Tabela 40- Perfil cromatográfico do OGR.....	118
Tabela 41 - Porcentagem de conversão de ésteres do biodiesel produzido no laboratório e sua incerteza na medição.....	122

Tabela 42 - Caracterização do biodiesel a partir de OGR pela rota etílica com catalise alcalina e a incerteza na medição das suas características	126
---	-----

LISTA DE QUADROS

Quadro 1- Vantagens e desvantagens do metanol	53
Quadro 2 - Vantagens e desvantagens do etanol	54
Quadro 3 - Relação de características, método e equipamentos de análise para caracterização e produção de biodiesel produzido no laboratório.	80

SIGLAS

AGL %	Porcentagem de ácido graxo livre.
ANFAVEA	Associação Nacional dos fabricantes de veículos automotores
ANP	Agência nacional do petróleo, gás natural e biocombustíveis.
B5	5% de biodiesel no diesel de petróleo.
B15	15% de biodiesel no diesel de petróleo.
B100	Biodiesel puro.
CO	Monóxido de carbono
CO ₂	Dióxido de carbono.
CETESB	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental.
COPPE	Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia.
CSTR	Continuous Stirred Tank Reactors.
CSCMP	Council of supply Chain Management Professionals
DOE	Department of Energy.
EIA	Energi Information Administration
EPA	Agência ambiental americana.
EUA	Estados Unidos
FOB	Free on board
IBAMA	Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos recursos naturais renováveis.
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística.
IBP	Instituto Brasileiro de Petróleo, Gás e Biocombustíveis.
IEA	Agencia Internacional de Energia
INDEC	Instituto Brasileiro de Defesa do Consumidor.
IPCC	Intergovernmental panel on climate.
KOH	Hidróxido de potássio.
LACTEC	Instituto de tecnologia para o desenvolvimento
MME	Ministério de Minas e Energias.
MtCO ₂ e/ano	Milhões de toneladas de CO ₂ equivalente por ano.
LEN	Laboratório de Energia e Gás.
MDIC	Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior.
MDL	Mecanismo de Desenvolvimento Limpo.

MG	Monoglicerídeos
NaCl	Cloreto de sódio.
NaOCH ₃	Metóxido de sódio.
NaOH	Hidróxido de sódio.
OCDE	Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico
OVEG	Programa Nacional de Óleos Vegetais
SO ₂	Dióxido de enxofre.
ORG	Óleos de gordura residual.
OVR	Óleos virgens refinados.
OECD	Organization for Economic Cooperation and Development
SABESP	Companhia de saneamento básico do estado de São Paulo.
UnB	Universidade de Brasília.
UNIFACS	Universidade de Salvador
UESC	Universidade Estadual de Santa Cruz.
VIM	Vocabulário internacional de metrologia.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
1.1 OBJETIVOS	19
1.1.1 Objetivo Geral.....	19
1.1.2 Objetivos específicos	19
1.2 JUSTIFICATIVA	19
1.3 ESTRUTURA DO TRABALHO	20
2 REVISÃO DA LITERATURA	21
2.1 BIODIESEL.....	21
2.1.1 Biodiesel no mundo	22
2.1.2 Biodiesel no Brasil	24
2.2 O ÓLEO DIESEL	27
2.3 IMPACTOS AMBIENTAIS PELO USO DE COMBUSTÍVEIS FÓSSEIS E MOTIVAÇÃO PARA O USO DE BIODIESEL.	28
2.4 VANTAGENS DO BIODIESEL.....	29
2.5 PESQUISAS SOBRE BIODIESEL REALIZADAS NA UFBA / LEN.....	30
2.5 PROCESSAMENTO DO BIODIESEL	31
2.5.1 Procedimentos de Produção de Biodiesel de uma planta de transesterificação	31
2.5.2 Reação de Transesterificação	31
2.5.2.1 Transesterificação via catálise ácida	33
2.5.2.2 Transesterificação via catálise básica	33
2.6 MATÉRIAS PRIMAS PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL.....	34
2.7.1 ÓLEOS RESIDUAIS	37
2.7.2 Degradação de óleos e gorduras.....	39
2.7.3 Processos de pré-tratamento do OGR.....	40
2.7.4 Análise estrutural da indústria de OGR.....	41
2.7.5 Logística e OGR e coleta do óleo residual	43
2.7.6 Modelo conceitual de coleta de óleo residual de fritura	50
2.8 ÁLCOOL	52
2.8.1 Vantagens do etanol e metanol	52
2.9.2 O Etanol.....	54
2.10 CATALISADORES	58
2.11 ESPECIFICAÇÕES NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL E EFEITO DE ALGUNS PARÂMETROS	59
2.12 EFEITOS DE DIFERENTES PARÂMETROS NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL.....	60
2.12.1 Efeito do catalisador.....	60
2.12.2 Efeito de razão molar álcool / óleo.....	63

2.12.3 Efeito do teor de água e os ácidos graxos livres	65
2.12.4 Efeito da Temperatura	66
2.12.5 Efeito da purificação	66
2.13 ANÁLISES DA AVALIAÇÃO DA INCERTEZA	67
2.13.1 Mensurando.....	68
2.13.2 Resultado de uma Medição (RM)	68
2.13.3 Incerteza de Medição.....	68
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	70
3.1 MATERIAIS.....	72
3.1.1 Reagentes	72
3.2 Condições operacionais da reação	72
3.3 PRODUÇÃO DE BIODIESEL EM LABORATÓRIO A PARTIR DE OGR ETANOL E NAOH	73
3.4 EQUIPAMENTOS DA METODOLOGIA DE CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL OBTIDO NO LABORATÓRIO.....	79
3.4.1 Teor de água.....	81
3.4.2 Índice de acidez.....	81
3.4.3 Viscosidade	81
3.4.4 Massa específica	82
3.4.5 Ponto de Fulgor.....	82
3.4.6 Corrosividade ao Cobre.....	82
3.4.7 Ponto de Entupimento	83
3.4.8 Análise dos glicerídeos Por Cromatografia Gasosa	83
3.5 AVALIAÇÕES DE INCERTEZA.....	83
3.5.1 Incerteza Tipo “A” (uA)	84
3.5.2 Incerteza Tipo “B” (uB)	84
3.5.2.1 Incerteza declarada com fator de abrangência k	84
3.5.2.2 Incerteza declarada com nível de confiança (p) informado.....	85
3.5.2.3 Incerteza devido à resolução de um instrumento digital	85
3.5.4 Incerteza-padrão combinada	86
3.5.5 Incerteza Expandida (U).....	87
3.5.6 Determinação do k corrigido equação Welch-Satterthwaite	87
3.5.7 Incerteza indireta.....	88
3.5.8 Principais considerações na avaliação da IM em medição direta	89
3.6 AVALIAÇÃO DA INCERTEZA DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL.....	90
3.6.1 Avaliação da incerteza da razão mássica etanol / óleo.....	90
3.6.2 Avaliação da incerteza da Temperatura da reação	91
3.7 CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DA INCERTEZA DO BIODIESEL	94

3.7.1 Teor de água.....	95
3.7.2 Índice de acidez.....	97
3.7.3 Viscosidade.....	104
3.7.4 Massa específica.....	107
3.7.5 Ponto de fulgor.....	108
3.7.6 Ponto de entupimento.....	110
3.7.7 Corrosividade ao cobre.....	112
4 RESULTADOS E DISCUÇÕES.....	114
4.1 DESCRIÇÃO DO PROCESSO DA LOGÍSTICA REVERSA PARA A COLETA DE OGR E PRODUÇÃO DO BIODIESEL NA PLANTA PILOTO DA ESCOLA POLITÉCNICA.....	114
4.1.2 Sugestões para melhoria da coleta do OGR.....	116
4.2 ANÁLISES DO OGR.....	117
4.3 EFEITO DA RAZÃO MÁSSICA DE ÁLCOOL / ÓLEO.....	118
4.4 EFEITO DA TEMPERATURA DA REAÇÃO.....	120
4.5 EFEITO DA PURIFICAÇÃO.....	123
4.6 CARATERIZAÇÃO DO BIODIESEL ANÁLISE DA INCERTEZA.....	125
4.7 AVALIAÇÃO DA INCERTEZA.....	130
5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	135
5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	137
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	138

1 INTRODUÇÃO

A recente crise energética motivou o homem a procurar as melhores fontes alternativas de energia que ajudem a substituir, de forma parcial ou permanente, a necessidade de utilizar combustíveis fósseis. Diminuir a contaminação e as emissões de gases são uma grande motivação. Nessa perspectiva, o biodiesel entra como a bioenergia mais promissora para suprir essas duas principais motivações. Atualmente, o custo da matériaprima se apresenta como a principal limitação na produção do biodiesel. A utilização de matérias-primas de baixo custo, tal como o óleo de fritura, deve ajudar a tornar o biodiesel um produto mais competitivo. É necessário avaliar as condições necessárias para que o biodiesel seja sustentável através do tempo. Projetos como este, que se preocupam em produzir produtos mais sustentáveis, são necessários para a qualidade de vida da humanidade.

O uso do óleo vegetal em motores de combustão interna não constitui uma inovação recente. Rudolf Diesel (1858-1913), criador dos motores do ciclo diesel, utilizou o óleo vegetal de amendoim para demonstrar seu invento em Paris, em 1900. Em 1912, Diesel asseverou que “o uso de óleos vegetais para combustível de máquinas pode parecer insignificante hoje. Porém, semelhantes óleos podem tornar-se ao decorrer do tempo tão importante como o petróleo e o alcatrão mineral presentemente” (ORCHARD et al., 2007; EJAZ M. SHAHID et al., 2011). Os bicomcombustíveis surgiram como produtos estratégicos dentro dos planos energéticos dos países. Entretanto, não surgiu somente por causa de seu potencial para contribuir para a segurança energética nacional, de se apresentarem como uma alternativa aos combustíveis fósseis e, consequentes, efeitos ambientais para o setor do transporte, mas também porque envolvem diversas dimensões: econômica, ambiental, energética, social e de segurança para as nações.

O biodiesel é predominantemente produzido através de uma reação denominada transesterificação de triglicerídeos com álcoois de cadeia curta na presença de um catalisador, sendo a glicerina um coproduto. Um aspecto a considerar sobre o biodiesel é a diversidade de matérias-primas existentes para a sua produção. Muitas delas já são utilizadas para outros fins, o que torna difícil a análise e a decisão sobre as matérias-primas mais adequadas para a produção desse bicomcombustível.

Atualmente, o alto custo do biodiesel é uma grande barreira para a sua comercialização, tendo em vista que, aproximadamente, de 70% a 85% do custo total da produção de biodiesel surge do custo da matériaprima (MENGA et al., 2008). Segundo Wu et al. (2010), no futuro, o fator determinante para o desenvolvimento da indústria de biodiesel será a disponibilidade de matéria-prima. Por isso, o óleo de fritura é uma alternativa interessante para produção de biodiesel, levando em consideração que o referido produto pode ser adquirido a um baixo custo. Outra vantagem da utilização do óleo de fritura para produção de biodiesel é o valor agregado à reutilização de um resíduo industrial. Atualmente, a reciclagem de resíduos agrícolas e agroindustriais vem ganhando um espaço cada vez maior, porque os resíduos representam, para o reaproveitamento, “matérias-primas” de baixo custo, além de que, atualmente, os efeitos da degradação ambiental, decorrente de atividades industriais e urbanas, estão atingindo níveis cada vez mais alarmantes, já que os volumes dos resíduos industriais têm crescido a um ritmo desproporcionado. No Brasil, parte do óleo vegetal residual, oriundo do consumo humano, é destinada a fabricação de sabões Neto et al.(2000) outra parte menor é utilizada para produção de biodiesel, mas também é inegável que hoje em dia a maior parte desse resíduo é descartada na rede de esgotos.

O catalisador usado tem um efeito determinante sobre a reação, do ponto de vista industrial a única catalise utilizada para produção de biodiesel no Brasil é a catalise alcalina, esta é uma das motivações pela qual foi escolhida esta catalise para a realização desta pesquisa. Catalisadores alcalinos são geralmente utilizados nas indústrias devido a várias razões, por exemplo, a sua taxa de reação é maior que a transesterificação catalisada por ácido (4.000 vezes mais rápido), produzindo uma elevada conversão num tempo mínimo, eles também são capazes de catalisar a reação a baixa temperatura e pressão atmosférica e são relativamente baratos. Outras vantagens relacionadas ao processo de produção é que sua separação do biodiesel é relativamente fácil. No entanto, o teor de ácidos graxos livres presentes no OGR deve ser tão baixo quanto possível, caso contrario seria estimulada a reação de saponificação, diminuindo o rendimento de biodiesel. (MUHAMMAD et al., 2012)

Atualmente o metanol, é o álcool mais utilizado na produção de biodiesel na indústria. Embora o uso de outros alcoóis só apresenta algumas diferenças em relação à cinética da reação, a mudança no rendimento final de ésteres não é muito grande, é por isto que a seleção do álcool é baseada em consideração ao custo e não ao desempenho. A grande vantagem que o etanol apresenta é o fato de ser renovável, essa independência na sua produção o torna

interessante no futuro da indústria do biodiesel, visto que os alcoóis produzidos a partir de petróleo tem recursos limitados, fato que talvez no futuro torne o custo do etanol competitivo em referencia ao custo do metanol. Além disso, o etanol como solvente de extração apresenta melhores resultados que o metanol, devido aos óleos diluem-se mais fácil no etanol que no metanol. Por conseguinte, a produção de ésteres etílico em vez de ésteres metílicos é de interesse considerável, pois o átomo de carbono adicional trazido pela molécula de etanol produz um biodiesel com maior lubricidade aumentando ligeiramente o ponto de fulgor e o número de cetano e produzindo assim um biodiesel com ponto de entupimento menor do que o produzido com ésteres metílicos, fato que melhora o arranque a frio do motor (ENCINAR et al. 2007).

Desde 2000, a Universidade Federal da Bahia (UFBA) abriga, nas instalações da Escola Politécnica, uma planta piloto para a produção de Biodiesel, com capacidade anual de 10.000000 L/ano. Nessas instalações, óleos de gordura residual são transformados em biodiesel, visando desenvolver pesquisas de escala semi-industrial que permitiram minimizar o impacto da contaminação de veículos automotores, contribuindo para o desenvolvimento de experimentos científicos na produção de biodiesel. A planta piloto pode operar com matérias-primas como óleos vegetais *in natura*, particularmente, óleo de dendê, mamona, algodão, girassol ou gorduras animais etc. Na atualidade, ela é abastecida com óleos e gorduras residuais (OGR) provenientes de hotéis restaurantes e hospitais da Região Metropolitana de Salvador, que efetuavam, inadequadamente, o descarte de seus resíduos oleaginosos no esgoto doméstico.

Nos últimos anos, pesquisadores tem mostrado que existe um grande potencial no biodiesel processado com OGR (óleo gordura residual), ressaltando o aproveitamento energético que este gera. Portanto, o biodiesel, a partir de OGR, se apresenta como uma alternativa para um país com interesse no desenvolvimento científico e com intenções de inovar e diversificar seu campo energético, aumentando a geração de emprego e renda na área rural e na área urbana.

O escopo desta dissertação foi caracterizar os ésteres etílicos para uso de combustível em motores de ignição por compressão. Foi estudada a transesterificação do óleo de fritura pela rota etílica com catalise alcalina, analisando o efeito da razão mássica etanol / óleo e o efeito da temperatura. O biodiesel foi caracterizado analisando-se o teor de água, massa específica, índice de acidez, viscosidade cinemática, ponto de fulgor, ponto de entupimento e

corrosividade ao cobre conforme as especificações da ANP (Agencia Nacional De Petróleo Gás e Biocombustíveis). Foi avaliada a incerteza na medição às características analisadas, como objetivo de dar indicação quantitativa da qualidade do resultado e, assim, avaliar sua confiabilidade, permitindo que estes possam ser comparados com valores de referência da ANP.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

O presente trabalho tem como objetivo produzir e caracterizar biodiesel pela rota etílica com hidróxido de sódio e documentar os processos de extração de biodiesel.

1.1.2 Objetivos específicos

- Analisar o efeito da razão mássica etanol / óleo na produção de biodiesel
- Analisar o efeito da temperatura na produção de biodiesel
- Caracterizar o processo de produção de biodiesel pela rota etílica e hidróxido de sódio
- Realizar uma avaliação da incerteza da medição na caracterização do biodiesel.

1.2 JUSTIFICATIVA

O setor de energia é uma área de prioridade para todas as nações e o seu consumo tem sido associado ao progresso econômico da humanidade. No entanto, o rápido aumento dos seus custos e o reconhecimento das reservas finitas de combustíveis fósseis levou a um grande aumento do interesse mundial em recursos energéticos renováveis. O constante aumento da demanda por combustíveis líquidos, a negligência de políticas para diminuir o incremento do preço do petróleo, os inumeráveis danos ambientais pela utilização de combustíveis fósseis são motivações consideráveis para a produção e incentivo de pesquisas de biocombustíveis.

Óleos e gordura residual têm sido investigados por ser uma alternativa para produção de biodiesel e por seu custo ser relativamente baixo. Na atualidade, grande parte do OGR acaba sendo descartado diretamente na rede de esgoto, ocasionando danos ao meio ambiente, á comunidade e aos órgãos públicos. Projetos de pesquisa para estudar processos de produção,

evolução e desenvolvimento científicos no processamento de bicomcombustíveis, ressaltando a importância que tem a cadeia de abastecimento e a logística como uma estratégia competitiva para reduzir os custos, seria de grande ajuda para a pesquisa operacional e a logística de bicomcombustíveis (CHRISTOFF, 2007; SABESP, 2010; CHESTERFIELD, et al., 2012).

1.3 ESTRUTURA DO TRABALHO

O atual documento está composto por cinco capítulos. O primeiro capítulo é o introdutório, o segundo apresenta a revisão da literatura, a qual esta dividida em duas etapas. A primeira compreende os temas de produção de biodiesel, apresentando os principais pontos ligados ao biodiesel no mundo e no Brasil, compreende também o tema da produção de biodiesel e enfatiza o processo de transesterificação, o OGR como fonte de matériaprima e o etanol como rota utilizada na reação e a segunda etapa aborda, o tema da logística inversa na coleta do OGR, discutindo a importância do reaproveitamento desse resíduo.

O terceiro capítulo apresenta os materiais e métodos utilizados produção do biodiesel e a avaliação da incerteza das características analisadas.

O quarto capítulo apresenta a análise dos resultados, nele se discutem o efeito da temperatura de reação e o efeito da razão molar etanol/óleo na reação transesterificação. Aborda, também, a caracterização do biocombustível comparado com valores de referência estipulado pela ANP. Procura-se também apresentar a avaliação da incerteza na medição realizada nas características do biodiesel.

O quinto capítulo apresenta as conclusões e considerações finais.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 BIODIESEL

O Biodiesel é produzido a partir de qualquer fonte de ácidos graxos, tais quais: óleos vegetais, gorduras animais. É, atualmente, um dos combustíveis alternativos mais atraentes, por ser um substituto renovável do diesel fóssil. O Biodiesel pode compensar no futuro próximo a eminente escassez de combustíveis fósseis no mundo inteiro e, na atualidade, é utilizado em países de todo o mundo pelas vantagens ambientais e pelo fato de ser renovável. No entanto, em países como China e Índia, onde o consumo de óleo vegetal é superior a 30 milhões de toneladas, o panorama para produção de biodiesel, a partir dessas fontes de matérias-primas, é menos favorável devido à necessidade de alimentar-se e a pouca disponibilidade da matéria prima (ABD RABU et al., 2013).

O fato de utilizar uma fonte de alimento (óleo comestível) como matériaprima para produzir energia tem colocado o biodiesel no centro das críticas por partes de várias organizações não governamentais, tendo em vista o aumento da demanda pelo óleo comestível e o consequente desmatamento de florestas para plantação de oleaginosas em detrimento de cultivos alimentícios, causando um aumento crescente da escassez de alimentos no mundo (TAN et al., 2011).

A definição adotada no âmbito do Programa Nacional de Produção e uso de Biodiesel conceitua biodiesel como: “um combustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão, que possa substituir parcial ou totalmente o óleo diesel de origem fóssil”. (BRASIL, 2005; ANP, 2012).

O Biodiesel pode ser utilizado puro ou misturado. A mistura de 5% de biodiesel ao diesel fóssil é chamada de B5 e assim sucessivamente até o biodiesel puro, denominado de B100. A Lei nº 11.097, publicada em 13 de janeiro de 2005, introduziu o biodiesel na matriz energética brasileira e, atualmente, o biodiesel vendido nos postos do Brasil possui 5% de biodiesel e 95% de diesel (B5), exceto óleo diesel marítimo. Esse biodiesel pode ser utilizado sem realizar alteração nos motores. O biodiesel pode ser utilizado como combustível puro, ou em forma de mistura, como complemento ao diesel extraído de petróleo, ou em baixas

proporções como aditivo, utilizando-se de 1% a 5% (SILVEIRA; BARTHOLOMEU 2006; ANP, 2012).

O biodiesel de qualidade deve ser produzido seguindo especificações industriais restritas, a nível internacional tem-se a norma ASTM D6751. Nos EUA, o biodiesel é o único combustível alternativo a obter completa aprovação no *Clean Air Act* de 1990 e autorizado pela EPA para sua venda e distribuição. A diferença do biodiesel, os óleos vegetais puros não estão autorizados a serem utilizados como óleo combustível (ANP, 2012). As misturas em proporções volumétricas entre 5% e 20% são as mais usuais, sendo que para a mistura B5 não é necessário nenhuma adaptação dos motores. A experiência de utilização do biodiesel no mercado de combustíveis tem se dado em quatro níveis de concentração:

- Aditivo de lubricidade (B2);
- Aditivo (B5);
- Misturas (B20 – B30);
- Puro (B100);

O biodiesel é semelhante ao óleo diesel mineral e pode ser utilizado em motores do ciclo diesel, sem a necessidade de modificações. É combustível ecológico por ser biodegradável, não-tóxico e, praticamente, livre de enxofre e aromáticos. É uma energia limpa, não poluente, o seu uso num motor diesel convencional reduz substancialmente as emissões de hidrocarbonetos não queimados, emissão de poluentes, como o nitrogênio, enxofre e óxidos de carbono, chumbo, hidrocarbonetos etc (DEMIRBAS et al., 2013; ZAHIRA YAAKOB et al., 2013).

2.1.1 Biodiesel no mundo

O biodiesel surgiu mundialmente como uma alternativa promissora aos combustíveis de origem fóssil derivados do petróleo. O caráter renovável, as melhoras ambientais, a geração de renda produto de exportações a geração emprego em zonas menos favorecidas e crescimento econômico torna o combustível muito mais importante.

Os biocombustíveis vêm sendo testados atualmente em várias partes do mundo. Países como Argentina, Estados Unidos (EUA), Malásia, Alemanha, Colômbia, França e Itália já

produzem biodiesel comercialmente, estimulando o desenvolvimento de escala industrial e a produção de oleaginosas por parte da economia familiar. Na Ásia, países como o Japão, já tem cerca de vinte projetos para produção de biodiesel desde 2007 (KOIZUMI et al., 2011). Na Tanzânia, as atividades iniciais têm sido direcionadas para o uso de *Jatropha curcas* Linnaeus, para explorar seu potencial na produção de biodiesel (EIJCK et al., 2008). No Taiwan, o programa de biodiesel vem a 15 anos desenvolvendo diferentes pesquisas com a soja, como sua principal matériaprima (HUANG et al., 2008).

Na Europa, o processo de industrialização do biodiesel aconteceu no início dos anos 90. Embora o Brasil tenha o mesmo tempo desenvolvendo biodiesel, a Europa é o principal mercado produtor e consumidor de biodiesel no mundo.

Na atualidade, a União Europeia produz mais de 9,2 milhões de m³ de biodiesel, que corresponde a 42% da produção mundial (RENEWABLE ENERGY POLICY NETWORK, 2012). O governo garante incentivo fiscal aos produtores, além de promover leis específicas para o produto, visando melhoria das condições ambientais através da utilização de fontes de energia mais limpas. A tributação dos combustíveis de petróleo na Europa, inclusive do óleo diesel mineral, é extremamente alta, garantindo a competitividade do biodiesel no mercado, já que existe uma política comprometida para o desenvolvimento de bioenergias, embora ainda não seja suficiente.

Os Estados Unidos é o maior país produtor e consumidor mundial de biodiesel, ele produz perto de 3,3 milhões de m³, conforme a Figura 1, utilizando 170 usinas destinadas para a produção (HOEKMAN et al., 2009; ANP, 2013). Para o setor do transporte, a mistura utilizada do biodiesel no diesel fóssil é (B20) considerada a mais adequada (NIRAJ KUMAR et al., 2013). O preço de venda sem os impostos custa entre US\$ 0,396 a \$ 0,528 /L. As projeções do custo de biodiesel, a partir de óleos vegetais, rondam entre US\$ 0,54 e 0,62 /L e o biodiesel produzido a partir de gorduras residuais está na faixa de US\$ 0,34 e 0,42 /L (BOZBAS et al., 2008; NIRAJ KUMAR et al., 2013). O segundo maior consumidor produtor é a Alemanha que caiu para o segundo lugar, desde 2011, e, atualmente, consome 2,7 milhões de m³. O terceiro lugar é ocupado pelo Brasil com um consumo aproximado de 2,7 milhões de m³. Na América, a Argentina é o terceiro maior consumidor com um 0,8 milhões de m³ e se perfila com um dos principais produtores de biodiesel no mundo.

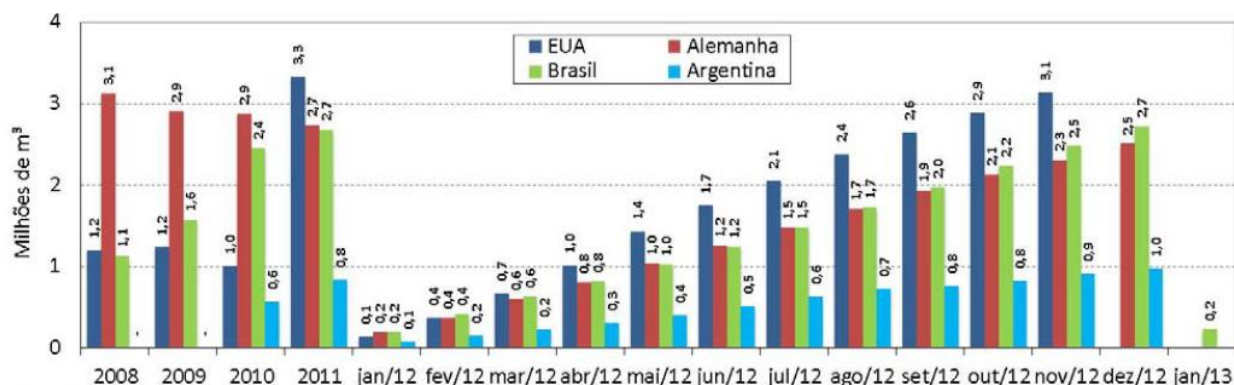


Figura 1 – Consumo de biodiesel em países selecionados

Fonte: ANP, EIA/DOE UFOP, INDEC, (2013).

2.1.2 Biodiesel no Brasil

Em 1980, com a Resolução nº 7, do Conselho Nacional de Energia (CNE), estabeleceu-se o programa nacional para a produção de óleos vegetais para fins energéticos (Pro-óleo). Entre vários objetivos notáveis ressaltam-se as pretensões de substituir diesel por óleos vegetais em uma mistura de até 30% em volume, incentivar a pesquisa tecnológica para promover a produção de óleos vegetais em diferentes regiões do país e buscar a completa substituição do diesel por óleos vegetais (GARCEZ et al., 2009).

O Brasil conta com o maior potencial para produção de energia renovável pelas características inerentes de sua geografia, tem grandes vantagens agrônômicas, é uma região tropical, tem altas taxas de luminosidade e temperaturas médias anuais, uma boa disponibilidade hídrica e regularidade de chuvas.

O Brasil explora menos de um terço de sua área agricultável, o que constitui a maior fronteira para expansão agrícola do mundo. O potencial é de cerca de 150 milhões de hectares, sendo 90 milhões referentes às novas fronteiras e outros 60 referentes às terras de pastagens que podem ser convertidas em exploração agrícola em curto prazo. O Programa Biodiesel visa à utilização apenas de terras inadequadas para o plantio de gêneros alimentícios (PADULA et al., 2012).

No Brasil, existe também uma grande diversidade de opções para produção de biodiesel, tais como a palma, o babaçu, a soja, o girassol e o amendoim. O alto volume de produção de biodiesel traz a necessidade do aumento na produção de álcool, já que a produção de biodiesel

consumiria a oferta do álcool etílico produzido, através da transesterificação por rota etílica, o que gera incremento da demanda pelo produto.

O atual nível de produção constitui um grande desafio para o cumprimento das metas estabelecidas no âmbito do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel. Atualmente, há 66 plantas produtoras de biodiesel autorizadas pela ANP para operação no Brasil, correspondendo a uma capacidade total autorizada de 20.984,76 m³/dia. Dessas 66 plantas, 61 possuem autorização para operação e comercialização do biodiesel produzido, correspondendo a 19.159,04 m³/dia de capacidade autorizada para comercialização e as cinco restantes são plantas autorizadas somente para operação, cuja capacidade de produção é de 977,70 m³/dia (ANP, 2013).

Há ainda 10 novas plantas de biodiesel autorizadas para construção e oito plantas de biodiesel autorizadas para ampliação de capacidade. Com a finalização das obras e posterior autorização para operação, a capacidade total autorizada poderá ser aumentada em 4.775,79 m³/dia (ANP, 2013).

O mercado potencial para o biodiesel é determinado pelo mercado do derivado de petróleo. A demanda total de óleo diesel, no Brasil, em 2012, foi próxima dos três milhões de metros cúbicos anuais, conforme a Figura 2, a qual não foi nem a metade da capacidade nominal autorizada pela ANP, mas esteve próxima da produção anual de biodiesel.

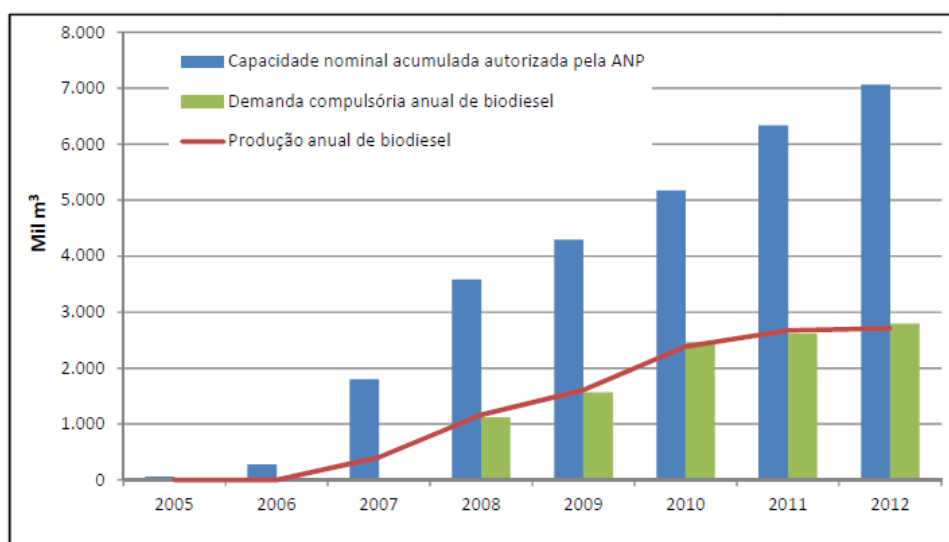


Figura 2 - Evolução anual da produção, da demanda compulsória e da Capacidade nominal autorizada pela ANP no Brasil.

Fonte: ANP (2013)

A evolução mensal na demanda de biodiesel no ano de 2012 também tem sido incrementada com cada mês. A produção do biocombustível foi realizada, conforme previsões, visando sempre atender a demanda interna.

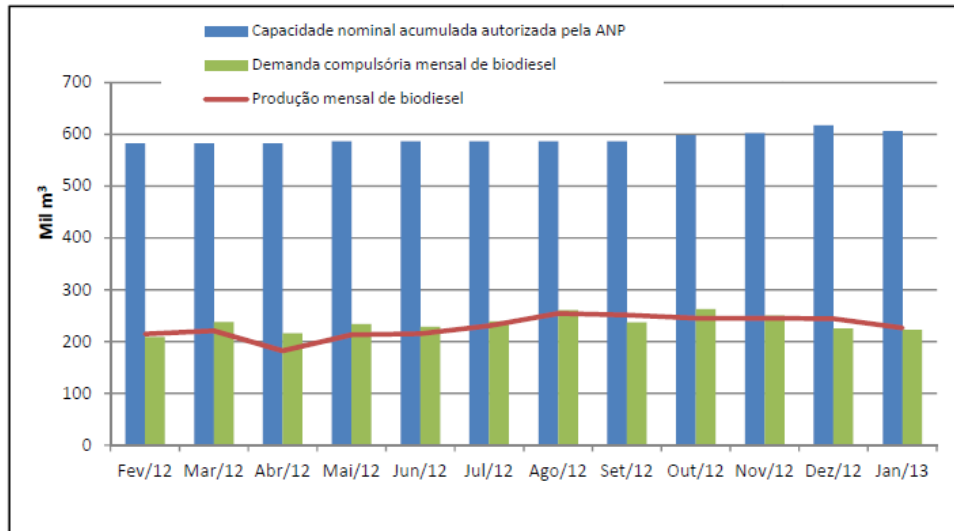


Figura 3 - Evolução mensal da produção, da demanda Compulsória e da capacidade nominal autorizada pela ANP No Brasil

Fonte: ANP (2013)

A região com maior índice de produção durante janeiro de 2013 foi o Centro-Oeste com uma produção próxima aos 100 mil m³ por ano, seguido pelo Sul com um pouco mais de 50 mil m³ por ano e o Sudeste com uma produção que não supera os 50 mil m³ por ano. As regiões do Norte e Nordeste são as que têm uma menor capacidade nominal de produção, conforme na Figura 4.

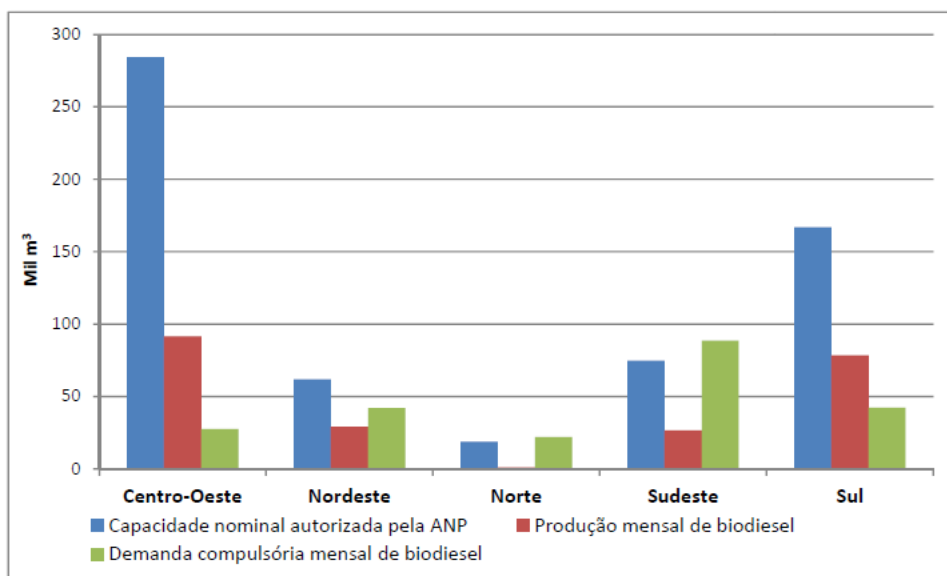


Figura 4 - Produção demanda compulsória e capacidade nominal autorizada pela ANP por região em janeiro de 2013

Fonte: ANP 2013

Tabela 1 - percentual das matérias-primas utilizadas para produção de biodiesel por região no mês de janeiro dos 2013

Matéria-prima	Região	Região	Região	Região	Região
	Norte	Nordeste	Centro-Oeste	Sudeste	Sul
Óleo de soja %		56,31	83,14	39,65	65,77
Gordura bovina %	31,59	12,61	11,30	47,66	28,71
Óleo de algodão %		21,01	2,70	4,48	
Outros materiais graxos %	68,41		1,04	4,12	1,55
Óleo e gordura residual %		0,08	1,08	4,09	0,08
Gordura de porco %					3,64
Gordura de frango %			0,05		0,25
Óleo de palma /dendê %		9,99			
Acido graxo de óleo de soja %			0,70		

Fonte: ANP (2013).

Entre as matérias-primas utilizadas para a produção de biodiesel nas diferentes regiões do Brasil, a soja destaca-se como a principal fonte de matéria prima utilizada para a produção de biodiesel. A única região onde ela não é processada como fonte de matériaprima na produção de biodiesel é na região Norte. As matérias-primas mais utilizadas são: sebo gordura bovina, o óleo de algodão, o óleo e gordura residual, a gordura de porco, a gordura de frango, óleo de e óleo de soja que só se utiliza na região Centro-Oeste, conforme Tabela 1.

2.2 O ÓLEO DIESEL

Historicamente, o Brasil se caracteriza por ser um país dependente de óleo diesel importado. Porém, em 2006, se tornou um país autossuficiente na produção de petróleo. Em 2010, o Brasil importou cerca de nove bilhões de litros de diesel, um aumento de 207% em relação aos 3,5 bilhões de litros importados em 2009. Sem considerar o diesel produzido com petróleo importado o qual já é muito. A Petrobrás também admite aumento de compras de gasolina nos dois próximos anos. As importações de diesel e gasolina tendem a crescer ainda mais nos próximos dois anos, segundo previsões da estatal. No caso do diesel, as importações devem quase dobrar até 2014 (VALLE; TORRES, 2012).

O diesel é um combustível fóssil produzido pela destilação do petróleo, o qual é constituído, basicamente, por uma mistura de hidrocarbonetos (compostos orgânicos que contém átomos de carbono e hidrogênio). Alguns compostos presentes no diesel, além de carbono e hidrogênio, apresentam também, enxofre e nitrogênio em sua estrutura, sendo selecionados de acordo com as características de ignição e de escoamento adequadas ao funcionamento dos motores diesel. Ele também é um produto inflamável, volátil, límpido, isento de material em suspensão e com odor forte característico (PETROBRAS, 2006).

2.3 IMPACTOS AMBIENTAIS PELO USO DE COMBUSTÍVEIS FÓSSEIS E MOTIVAÇÃO PARA O USO DE BIODIESEL.

O aquecimento global está causando efeitos climáticos catastróficos em todo o mundo e a responsabilidade humana para essas circunstâncias tem sido reconhecida cientificamente. O desenvolvimento industrial e outros avanços tecnológicos tiveram um efeito imediato sobre as emissões de gases e efeito estufa. O consumo de combustíveis fósseis derivados do petróleo tem um significativo impacto na qualidade do meio ambiente e no aumento da temperatura do planeta. Cientistas afirmam que se a temperatura média global aumentasse em mais de 2° C, até um milhão de espécies poderiam tornar-se extintas e centenas de milhões de pessoas poderiam perder suas vidas (AHMAD et al., 2011; KAFUKU et al., 2010)

Durante os últimos 25 anos, o consumo de petróleo em todo o mundo tem aumentado significativamente, devido ao aumento de caminhões, ônibus, veículos movidos a diesel, aumento do uso de plásticos e outros produtos petroquímicos (BALAT et al., 2010). O petróleo é uma fonte finita de combustível que está se tornando, rapidamente, mais escasso e mais caro. Atualmente, o setor de transporte em todo o mundo é quase totalmente dependente dos combustíveis derivados do petróleo e grande parte das emissões de dióxido de carbono é resultado do uso de combustíveis de origem fóssil. Globalmente, o setor de transporte foi responsável por cerca de 23% e 22% do total das emissões mundiais de CO₂, em 2007 e 2008, respectivamente (JAPÃO, 2010; INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, 2010). Dentro deste setor, o transporte rodoviário é o responsável por 10% das emissões globais (ATABANI, 2012). Previsões indicam que para os anos compreendidos entre 2007 e 2020 cerca de 4,1 milhões de toneladas métricas de dióxido de carbono serão liberados na

atmosfera. Além disso, estima-se que entre 2020 e o 2035 outro adicional de 8,6 bilhões de toneladas métricas também serão liberados (U.S. ENERGY, 2010a; U.S. ENERGY 2010b).

A Figura 5 mostra as tendências da emissão de dióxido de carbono da Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Económico (OCDE), as tendências dos países que não são membros da OCDE e o total das emissões mundiais até 2035 (U.S. ENERGY, 2010a). De acordo com Agencia Internacional De Energia IEA, os biocombustíveis podem ser responsáveis por 7% da demanda de energia do transporte rodoviário em 2020 e 11% em 2030, fato que ajudaria a diminuir as emissões do dióxido de carbono no mundo (IEA, 2009). Por isso, é necessária incentivar a produção de biodiesel e aumentar a mistura do biodiesel ao diesel para diminuir as emissões tóxicas e minimizar os danos ambientais, causados pela deterioração do ambiente.

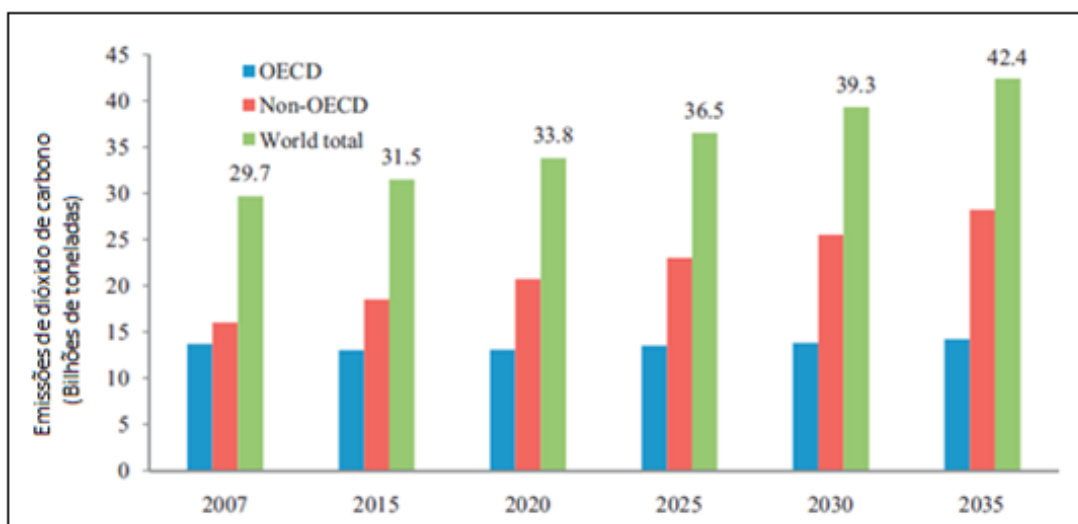


Figura 5 – Emissões de dióxido de carbono no mundo a partir de 2007 ao 2035

Fonte: U.S. Energy (2010)

2.4 VANTAGENS DO BIODIESEL

São muitas as vantagens da utilização de biodiesel como combustível em motores de combustão interna. Entre eles pode-se destacar que o biodiesel é renovável, biodegradável e não-tóxico. Estudos pela Universidade de Idaho demonstraram que o biodiesel se degrada cerca de quatro vezes mais rápido que o diesel do petróleo (MICHEL, 2010). Sua utilização pura reduz significativamente as emissões poluentes, já que ele é isento de enxofre e de compostos aromáticos. Seu uso resulta uma notável redução dos odores, o que é um benefício

real em espaços confinados e pode ser usado sozinho ou misturado em qualquer quantidade com diesel de petróleo. Estudos demonstram que em misturas biodiesel/diesel, o óleo diesel se degrada até três vezes mais rápido do que se estivesse puro. O biodiesel possui um ponto de fulgor superior ao ponto de fulgor do diesel, isso quer dizer que os riscos de incêndio em caso de aquecimento do biodiesel é menor do que o risco que apresenta o diesel mineral (JIDON JANAUN; NAOKO ELLIS, 2010).

Uma das vantagens mais interessantes do Biodiesel é que ele possui uma maior lubricidade, testes de aplicabilidade realizados na Alemanha demonstraram que motores que utilizam biodiesel puro podem ter uma vida útil aumentada em até 100%. Portanto, do ponto de vista econômico, a produção do biodiesel pode contribuir para a diminuição da dependência externa do petróleo, gerando economia de divisas, permitindo a geração de ocupação e renda no meio rural e contribui para a fixação do Homem no campo. Ao anterior se acrescenta o reconhecimento do biodiesel como combustível alternativo para veículos e o recebido pela Agência De Proteção Ambiental (EPA), que reconhece o biodiesel devido ao seu efeito menos prejudicial sobre a saúde humana (NIRAJ KUMAR, 2013).

2.5 PESQUISAS SOBRE BIODIESEL REALIZADAS NA UFBA / LEN

Desde os anos 1980, o laboratório de Energia e Gás LEN da Escola Politécnica da UFBA vem atuando de forma concreta, em diferentes pesquisas relacionadas com bioenergias. Diferentes pesquisas relacionadas a biodiesel tem sido realizadas neste laboratório e publicadas em dissertações de mestrado e tese de doutorado na Universidade Federal da Bahia e permitiram abrir passo para esta investigação. Em 2008 foi publicada “Avaliação técnica e econômica de empreendimentos de produção de biodiesel”, que avaliou a influência da capacidade produtiva de uma usina sobre seus resultados financeiros, comparou os modelos de produção de biodiesel verticalizada e não verticalizada e avaliou o impacto dos preços dos óleos vegetais e do tipo de álcool utilizado na rota (PORTELA, 2008). Em 2009 foi publicada a “otimização do processo de produção de biodiesel a partir de oleaginosas não comestíveis e etanol: análise comparativa da catalise heterogênea e da alcoolise supercrítica”, esta pesquisa otimizou duas rotas tecnológicas para produção de biodiesel, a catalise heterogênea e a alcoolise supercrítica, utilizando a rota etílica e óleos não comestíveis (óleo de mamona óleo de pinhão manso e óleo de babaçu). Foi realizado também uma análise de viabilidade econômica deste processo tanto em escala de bancada como em escala de planta piloto para o

caso da catalise heterogênea (ALVES, 2009). Em 2010 foi publicada “Análise da reação de transesterificação etílica do óleo de algodão herbáceo” que analisou o comportamento cinético e avaliou a influencia de algumas variáveis de processo na reação de transesterificação etílica de algodão herbáceo (GOMES 2010). Por outra parte, em 2012 foi publicada a “Transesterificação de óleo de gorduras residuais via rotas metílicas e etílicas utilizando catalisador aluminado de zinco, em presença ou não de CO₂ supercrítico” onde se sintetizou e caracterizou o catalisador heterogêneo e se avaliou a estabilidade e atividade catalítica do aluminato de zinco e avaliação experimental do processo (ALVEZ, 2012).

Além das dissertações anteriormente mencionadas, existem inumeráveis artigos publicados relacionados com biodiesel em muitos congressos e revistas científicas, baseados em pesquisas realizadas em bancada e a escala semi-industrial, que permitiram contribuir aportes ao campo científico e ao desenvolvimento de experimentos nas pesquisas de biodiesel no Brasil e no mundo.

2.5 PROCESSAMENTO DO BIODIESEL

2.5.1 Procedimentos de Produção de Biodiesel de uma planta de transesterificação

O processo de produção de biodiesel engloba uma série de processos e sub-processos. No entanto, seus métodos para a obtenção podem diferenciar dependendo da escolha da matériaprima e da via de obtenção. Existem vários processos de produção de biodiesel, entre os mais importantes ressaltam: transesterificação, esterificação, pirólise (craqueamento térmico) e fluidos supercríticos.

2.5.2 Reação de Transesterificação

A transesterificação de óleos vegetais constitui um método eficiente para produzir um combustível com propriedades que são similares ao diesel. Assim, um triglicerídeo na presença de um catalisador reage com um álcool, produzindo uma mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos e glicerol. A Figura 7 apresenta reação de transesterificação, a qual é o processo mais utilizado para produção de biodiesel (EJAZ M. SHAHID et al., 2010).

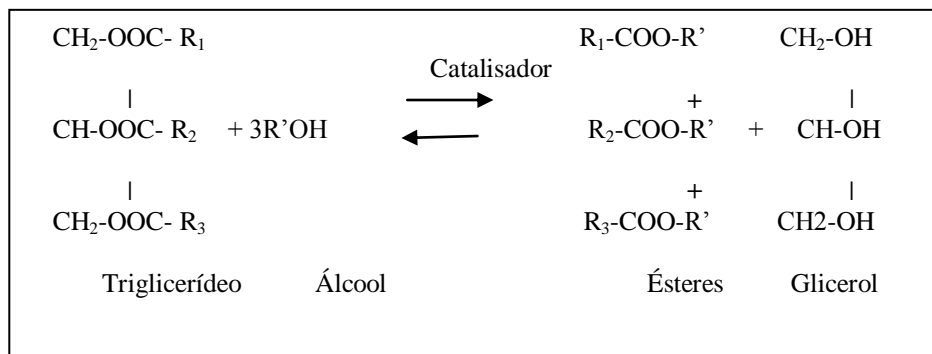


Figura 6 - Reação de transesterificação

Fonte: adaptado de Banerjee; Chakraborty (2009)

Existem três reações reversíveis que ocorrem no processo de transesterificação. A primeira é formada por um diglicerídeo a partir do triglicerídeo original para, em seguida, ser formado um monoglicerídeo a partir do diglicerídeo formado e, finalmente, obter-se o glicerol e o éster (FUKUDA et al., 2001; MARCHETTI et al., 2007).

Os problemas mais frequentes na transesterificação de OGR acontecem pelos níveis elevados de água e ácidos graxos livres contidos no óleo a ser processado, os quais poderão provocar problemas como formação de sabão e dificuldade de separação entre glicerol e ésteres produzidos (GERPEN et al., 2004; PORTELA, 2008; XIANGMEI MENG, GUANYI CHENA et al., 2008).

A reação de transesterificação geralmente é realizada em um reator fechado sob agitação. O primeiro passo é adicionar o óleo, seguido pelo catalisador previamente dissolvido no álcool. Um incremento da temperatura pode acelerar a reação. O tempo de reação recomendado pode variar dependendo da rota utilizada. Um excesso de álcool é usado para assegurar conversão total dos triglicerídeos a seus respectivos ésteres.

A glicerina ou glicerol é um coproduto da reação. O fato de ser muito mais densa que a fase rica em biodiesel, facilita a separação pelo processo de decantação, onde a gravidade faz com que a glicerina fique no fundo e seja removida com facilidade. Uma vez separado do glicerol, o biodiesel, é purificado, por meio de lavagem com água morna para remover sabões ou catalisador residual, a água e álcool são removidos posteriormente, principalmente, por evaporação, resultando glicerol com pureza de 80 e 88%. O excesso de álcool em cada fase é removido em um processo de evaporação por *flash* ou por destilação. Em alguns sistemas, o

álcool é removido e a mistura é neutralizada antes que a glicerina e os ésteres tenham sido separados. Em qualquer dos casos, o álcool é recuperado usando equipamentos de destilação e, posteriormente, reusado. Em seguida, o biodiesel é seco e enviado para estocagem (DENNIS et al., 2010; EJAZ M. SHAHID et al., 2010).

2.5.2.1 Transesterificação via catálise ácida

Nesse processo, a reação de transesterificação é catalisada por um ácido, os ácidos mais usados e relevantes são o ácido sulfônico ou sulfúrico. As reações catalisadas por ácido apresentam uma vantagem importante em relação às catalisadas por base, elas não são influenciadas pela presença de ácidos graxos livres presentes na matéria-prima. Estes catalisadores, também podem ser utilizados simultaneamente tanto no processo de esterificação como no processo de transesterificação e a reação eleva o rendimento a até 99%. No entanto, precisa de temperaturas superiores a 100°C, o que faria mais lenta a produção, já que a reação precisaria de mais tempo para alcançar essa temperatura (KNOTHE, 2005; DIB, 2010). A reação catalisada por ácido é de cerca de 4000 vezes mais lenta do que a reação catalisada por base, este fato, somado a sua capacidade de corroer os equipamentos e problemas associados à reciclagem do catalisador, tem dificultado sua aplicação a nível industrial (MUHAMMAD et al, 2012).

2.5.2.2 Transesterificação via catálise básica

O processo de produção de biodiesel por catálise básica é mais rápido do que o processo por catálise ácida, devido ao fato de precisar temperaturas entre (40 °C e 60°C) e tempos entre (30 min e 90 min) menores às utilizadas pelos catalisadores ácidos para realizar a reação e sob pressões atmosféricas. Essa característica faz também com que os catalisadores alcalinos sejam menos corrosivos que os ácidos, tornando os processos de catálise básica mais atrativa e mais simples do ponto de vista industrial (KNOTHE et al., 2005; DIB, 2010) (MUHAMMAD et al, 2012). No entanto, os catalisadores alcalinos são altamente higroscópicos, aumentando o teor de água durante o armazenamento. Eles também formam água quando dissolvido em álcool e afetando o rendimento do biodiesel (LEUNG et al.2006).

2.6 MATÉRIAS PRIMAS PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL

As matérias-primas para a produção de biodiesel podem se dividir em: óleos vegetais, gordura animal, OGR. Óleos vegetais e gorduras são basicamente compostos de triglicerídeos, ésteres de glicerol e ácidos graxos. O termo mono, digli ou triglicerídeos refere-se ao número de ácidos que contém o óleo.

Algumas fontes para extração de óleo vegetal que podem ser utilizadas são: baga de mamona, polpa do dendê, amêndoa do coco de dendê, amêndoa do coco de babaçu, semente de girassol, amêndoa do coco da praia, caroço de algodão, grão de amendoim, semente de canola, semente de maracujá, polpa de abacate, caroço de oiticica, semente de linhaça, semente de tomate e de nabo forrageiro. Na Tabela 2 podem-se apreçar algumas características dos óleos vegetais mais importantes com potencial de uso para fins energéticos. As características da soja a tornam com uma matéria prima interessante devido à baixa viscosidade cinemática (32,6 mm²/s) e baixo ponto de nevoa (-3,9 °C), o qual permite que o biodiesel produzido a partir desta oleaginosa escoo livremente quando as temperaturas de iniciação são baixas. Por outra parte o óleo de dendê, apresenta melhores resultados nos parâmetros N° de cetano (42,0) e ponto de fulgor (267 °C) quando é comparado com a soja a qual apresenta valores de (37,9) (254 °C) nos parâmetros já citados, o que permite que tempo entre a injeção de combustível e início da combustão do biodiesel produzido a partir desta oleaginosa (dendê) seja menor ao comparado com o biodiesel produzido a partir da soja, e que, seu transporte e manipulação seja mais seguro.

Tabela 2 - Características dos óleos vegetais mais importantes para produção de biodiesel

Óleos vegetais	Viscosidade Cinemática a 38°C (mm ² /s)	Nº de Cetano	Poder Calorífico Superior MJ/kg	Ponto de Névoa (°C)	Ponto de Fluidez (°C)	Ponto de Fulgor (°C)	Densidad e (kg/L)
Milho	34,9	37,6	39,5	-1,1	-40,0	277	0,9095
Algodão	33,5	41,8	39,5	1,7	-15,0	234	0,9148
Crambe	53,6	44,6	40,5	10,0	-12,2	274	0,9048
Linhaça	27,2	34,6	39,3	1,7	-15,0	241	0,9236
Amendoim	39,6	41,8	39,8	12,8	-6,7	271	0,9026
Colza	37,0	37,6	39,7	-3,9	-31,7	246	0,9115
Cártamo	31,3	41,3	39,5	18,3	-6,7	260	0,9144
Gergelim	35,5	40,2	39,3	-3,9	-9,4	260	0,9133
Soja	32,6	37,9	39,6	-3,9	-12,2	254	0,9138
Girassol	33,9	37,1	39,6	7,2	-15,0	274	0,9161
Dendê	39,6	42,0	-	31,0	-	267	0,9180
Babaçu	30,3	38,0	-	20,0	-	150	0,9460
Mamona	297,0	37,6	39,7	-3,9	-31,7	246	0,9115
Diesel	3,06	47,0	43,8	-	-16,0	76	0,8550

Fonte: ANP (2012)

Embora a constituição da soja seja mais proteína que óleo, ela constitui um componente importante na produção de biodiesel, já que se dispõe de uma oferta muito grande do óleo, pois quase 79% da produção de óleo no Brasil, no ano de 2012, veio dessa oleaginosa (ANP, 2012). Também se pode obter esse produto de qualquer óleo vegetal ou de gordura animal. Os exemplos de gordura animal com potencial para produção de biodiesel mais destacados são o sebo bovino, os óleos de peixes, o óleo de mocotó, a banha de porco, entre outros (SILVA, 2008).

A matériaprima mais utilizada na produção de biodiesel no Brasil é a soja com 79% do biodiesel total produzido, seguido da gordura bovina com 17,33%, o óleo de algodão 1,61%, OGR 0,61%, a gordura de porco 0,31% e a gordura de frango 0,01 % os outros 0,66% correspondem a outros materiais graxos.

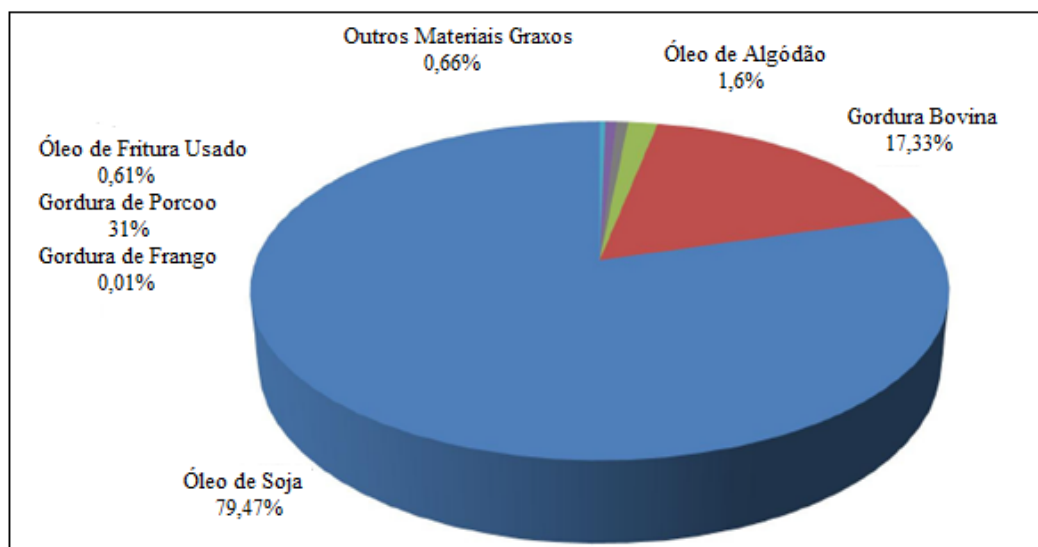


Figura 7 - Matérias-primas utilizadas para produção de biodiesel (perfil Nacional)
Fonte: ANP (2012)

Em janeiro de 2013, se manteve a mesma tendência de 2012, a matéria-prima mais utilizada para produzir biodiesel foi a soja com 67,09 %, seguido pela gordura bovina com 21,93%, o óleo de algodão com 4,63%, outros materiais graxos com 2,75 %, o óleo de dendê, a gordura de porco com 1,10%, o OGR com 1,03% e a gordura de frango com 0,10%. Seguindo as tendências do primeiro mês do ano, nada impedirá que a participação da soja na produção nacional do biodiesel se mantenha constante (ANP, 2013).

Os óleos e gorduras residuais, resultantes de processamento doméstico, comercial e industrial também podem ser utilizados como matéria-prima. Os óleos de frituras representam um grande potencial de oferta. Um levantamento primário da oferta de óleos residuais de frituras, suscetíveis de serem coletados, revela um potencial de oferta no Brasil superior a 30 mil toneladas por ano, oferta que ajudaria a modificar a participação do OGR na produção de biodiesel e melhorando a competitividade no setor. Algumas possíveis fontes dos óleos e gorduras residuais são: lanchonetes e cozinhas industriais, indústrias onde ocorre a fritura de produtos alimentícios, os esgotos municipais onde a nata sobrenadante é rica em matéria, graxa, águas residuais de processos de indústrias alimentícias.

2.7.1 ÓLEOS RESIDUAIS

Os OGR derivam de uma série de procedimentos. Inicialmente, os óleos vegetais são utilizados para a cocção e fritura de alimentos, destinados ao consumo humano. O resíduo produzido a partir dessa prática é o OGR. Posteriormente, quando o OGR apresenta características que o tornam inapto à fritura de alimentos ele é descartado. Quando o OGR é lançado direto nas redes tubulares de esgoto e se petrifica, ocasiona o entupimento das tubulações. Esse descarte pode elevar os custos de manutenção dessas redes (NETO et al., 2000; BALAT et al., 2010; ZAHIRA YAAKOB et al., 2013).

No mundo inteiro existem muitas fontes de óleos e gorduras residuais, entre elas destacam-se as lanchonetes e as cozinhas industriais, comerciais e domésticas, onde são praticadas as frituras de alimentos; As indústrias que processam frituras de produtos alimentícios, como amêndoas, tubérculos, salgadinhos e várias outras modalidades de petiscos; Os esgotos municipais onde a nata sobrenadante é rica em matéria graxa, que torna possível a extração de óleos e gorduras; E águas residuais de processos de certas indústrias alimentícias, como as indústrias de pescados, de couro, etc.

O processo de fritura pode ser definido como o aquecimento do óleo em temperaturas entre 160 e 220 °C na presença de ar, durante longos períodos de tempo (CVENGROS; CVENGROSOVA, 2004). Durante o processo de fritura, segundo Neto et al. (2000) ocorrem alterações físico-químicas no óleo como:

- Aumento da viscosidade;
- Aumento do calor específico;
- Diminuição do número de iodo (número proporcional ao teor de instauração do composto);
- Mudança na tensão superficial;
- Mudança no aspecto (cor);
- Aumento da acidez devido à formação de ácidos graxos livres;
- Odor desagradável (ranço);
- Aumento da tendência do óleo em formar espuma.

Grande parte do OGR é destinada a fabricação de sabões e, em um menor volume, à produção de biodiesel. Mas também é inegável que hoje em dia a maior parte desses resíduos é descartada na rede de esgotos. A pequena solubilidade dos óleos vegetais na água constitui um fator negativo no que se refere à sua degradação em unidades de tratamento de despejos por processos biológicos. O óleo vegetal usado no processo de fritura de alimentos sofre a ação de três agentes que mudam sua estrutura:

- A água, proveniente do próprio alimento, provocando alterações hidrolíticas;
- O oxigênio, que entra em contato com o óleo e provoca oxidações; e
- A temperatura, que ocasiona alterações térmicas.

O OGR necessita de tratamento para sua utilização como matériaprima na produção de biodiesel, tratamentos como filtragem, secagem e teste de índice de acidez para conhecer a concentração de ácidos graxos livres para poder tomar as considerações referentes a seu processamento. Algumas das principais vantagens de utilização de óleos residuais de fritura como matériaprima para produção de biodiesel: dispensa do processo de extração do óleo, por ser um resíduo de um produto já extraído; é uma fonte de matéria prima barata, pois por se tratar de um resíduo, o óleo residual de fritura é econômico, na atualidade é comprado por preços que podem chegar facilmente a R\$ 1,0 /L, dependendo do local e do volume coletado sendo 2 vezes mais barato do que os óleos *in natura* (PHAN et al., 2008 BALAT et al., 2010). Além disso, tem pouca margem de negociação na compra; e, por fim, caracteriza-se pela destinação adequada de um resíduo que, em geral, é descartado, inadequadamente, impactando diretamente no ambiente. A tudo isto se soma que o biodiesel melhora sus características de qualidade quando é comparado com o diesel, a transesterificação de OGR pela rota metílica reduz o peso molecular aproximadamente a um terço, reduz a viscosidade cinemática cerca de um sétimo e reduz ligeiramente o ponto de fulgor (DEMIRBAS, 2009). A produção de biodiesel a partir da OGR é um desafio devido à presença de componentes indesejáveis, tais como ácidos graxos livres e água (JACOBSON et al., 2008).

São muitos os países que transformam OGR em biodiesel, segundo Gui et al (2008), um total de mais de 15 milhões de toneladas de OGR são gerados anualmente no mundo, sendo distribuído segundo a Tabela 3, entre os maiores produtores de OGR no mundo encontra se:

Tabela 3 - Distribuição de geração de OGR

País	Geração de OGR (milhões de tonelada/ano)
EUA	10,0
China	4,5
União Europeia	0,5-1,0
Japão	0,45-0,57
Canadá	0,12
Malásia	0,5

Fonte: Adaptado de Gui et al. (2008)

Os principais obstáculos ligados à produção de biodiesel envolvem os custos das matérias-primas. No caso do OGR, o problema se torna a falta de viabilidade da coleta. Uma das soluções chave para esse problema seria planejar de forma coordenada a cadeia de coleta do OGR, assim alcançaria custos reduzidos para o fornecimento (ZHANG YONGA et al., 2012; ZHANG et al., 2009; PAN et al., 2010). No Brasil, a produção de biodiesel, a partir de OGR, seria sustentável no decorrer do tempo, na medida em que a logística reversa da sua coleta se tornasse eficiente, permitindo melhorar a confiabilidade na oferta, redução de custos do produto e melhoria na interação da cadeia de abastecimento entre os fornecedores de OGR e produtores do biodiesel e, assim, impulsionando o biodiesel a se tornar mais competitivo (KIRSTI et al., 2008; KES et al., 2007).

2.7.2 Degradação de óleos e gorduras.

As propriedades dos OGR são um pouco diferentes dos óleos *in natura* por causa das mudanças físicas e químicas que eles sofrem quando são descartados depois do seu uso, principalmente, devido a reações oxidativas e hidrolíticas (BANERJEE et al., 2009). Segundo Christoff (2006), o processo de fritura expõe os óleos e gorduras a três agentes capazes de provocar alterações em suas composições químicas:

- Água: proveniente do próprio alimento, responsável por alterações hidrolíticas e das quais resultam os ácidos graxos livres (monoglicerídeos), diglicerídeos e glicerol;
- Oxigênio: provoca alterações oxidativas ao entrar em contato com o óleo ou gordura. A oxidação é responsável pela formação de produtos organolepticamente inaceitáveis, odores e sabores estranhos; e,

- Temperatura - a exposição de óleos e gorduras a temperaturas elevadas pode levar à formação de polímeros, que são responsáveis pelo aumento na viscosidade do óleo ou da gordura.

2.7.3 Processos de pré-tratamento do OGR

Geralmente, o OGR não satisfaz os critérios de baixa acidez e o baixo teor de água, por isso, é preciso realizar um pré-tratamento que consiga modificar suas qualidades mínimas que permitam sua utilização na transesterificação. O processo recomendado para o tratamento de OGR consiste de uma combinação de limpeza mecânica com água e o tratamento químico de desacidificação e remoção das resinas (IGLHAUT et al., 1998; KLEINOVÁ et al., 2009).

A primeira etapa pode envolver a separação de sólidos e líquidos em amostras equivalentes de OGR, em que cada amostra é processada separadamente. A parte líquida é geralmente de melhor qualidade, com menor número de acidez. O OGR é então aquecido até uma temperatura de 60° C e lavado com água ou de preferência por vapor de água a temperaturas de cerca de 100° C. A quantidade de água ou de vapor é de aproximadamente 5 % em massa, com relação ao OGR. No decurso da mistura da água com o OGR, as impurezas ficam solúveis na água e são separadas junto com a fase de água. Isso é seguido pela neutralização de ácidos graxos com álcalis que formam os sabões. A quantidade de álcali pode ser reduzida na medida em que o óleo satisfaz os critérios requeridos. Os sabões são separados no decantador. A fase de neutralização pode ser ignorada e apenas a água e as partes sólidas têm de ser removidas. O OGR com uma maior fração de polímeros será tratado por adsorção em carvão ativo. Desse modo, os sabões e os fosfolipídios são também reduzidos. A adsorção é realizada em condições semelhantes às do branqueamento dos óleos alimentares. O adsorvente é filtrado e seco sob vácuo. Um tratamento de vapor conduz a menor quantidade de peróxido, acidez e teor de água no OGR (MITTELBAACH, 1996).

O pré-tratamento para diminuir os parâmetros de índice de acidez, teor de água e as impurezas do OGR é indispensável para seu uso como matériaprima na produção do biodiesel, já que, a reação transesterificação pela rota etílica é muito sensível a pequenas alterações dos parâmetros já citados, podendo interferir no êxito da reação e na qualidade do biodiesel.

Yuan et al. (2008) investigaram sobre a preparação de biodiesel, a partir de resíduos de destilação do óleo de colza, tentando melhorar a técnica para diminuir o teor de água no OGR, empregando como refinação como técnica para redução do teor de ácidos graxos no OGR. Felizardo et al (2006) mencionou que a remoção de umidade do OGR em escala industrial é geralmente feito por meio de destilação sob vácuo (0,05 bar), a gama de temperaturas de 30 °C - 40 °C.

Assim, é evidente que o pré-tratamento físico processa principalmente, a filtração para remover os sólidos em suspensão e reutilização da água de lavagem para a separação de impurezas solúveis em água do sal do OGR, enquanto que, os processos de pré-tratamento químico contribui a redução do teor de ácidos graxos. O OGR pode ser mantido relativamente seco por absorção adequada / adsorção técnica ou, por vezes, através da realização de vácuo, a destilação é realizada a uma escala industrial (BANERJEE et al., 2009).

2.7.4 Análise estrutural da indústria de OGR

Segundo Hocevar et al. (2005), Os preços do OGR varia de acordo com o volume gerado. Há diferentes padrões de negociação no que se referem aos preços, formas de pagamento e exigências na retirada do resíduo. Cadeias de *fast-food*, por exemplo, tendem a cobrar um valor maior pelo OGR coletado, diferente dos estabelecimentos menores, que em condições normais não cobram pelo resíduo. A competência pela coleta do resíduo é uma variante que condiciona o volume coletado, pois esta rivalidade nos mercados gera dificuldades na coleta de altos volumes. A produção de biodiesel, a partir de OGR, concorre com indústrias oleoquímicas que veem o OGR como uma oportunidade de conseguir matériaprima a um preço competitivo no setor. Então, visando que o volume coletado seja suficiente para uma produção de biodiesel em grande escala e economicamente viável, seria necessário deslocar o destino atual dessa matériaprima para a produção de biodiesel em detrimento da cadeia produtiva da indústria oleoquímica.

Segundo Fleischmann et al. (2000) e Yaakob et al. (2013), a escala de geração de OGR em restaurante é relativamente pequena e a distribuição da geração é relativamente larga. O que indica dificuldades dos produtores de biodiesel para reciclar OGR, isso implica impactos no modo de processamento e no custo de produção do biodiesel. Por isso, é necessária a

construção de um sistema de logística de reciclagem de OGR. Existem quatro tipos de sistema logísticos de reciclagem de OGR para produzir biodiesel.

- Organização pública: nesse tipo de organização o governo ou alguma organização adjunta construiria e operaria o sistema logístico de reciclagem de OGR nas cidades ou algumas regiões.
- Produção empresarial: nesse tipo de organização os produtores de biodiesel construiria sua própria rede logística de reciclagem de OGR, de acordo com as suas matérias-primas, demandas e estratégias de mercado.
- Tipo “*Third party*”: nesse tipo de organização uma terceira empresa de reciclagem construiria e operaria a logística de reciclagem da OGR em algumas cidades ou regiões. Esse tipo de organização tem uma alta capacidade de reciclagem especial.
- Tipo de mistura: nesse tipo de organização implica a interação de vários atores governamentais, o produtor de biodiesel e a empresa de reciclagem da empresa, as quais, em conjunto, construiriam e operariam o sistema de logística de reciclagem de OGR. Esse tipo de organização tem muitas vantagens no domínio da gestão de custos, a capacidade operacional e no âmbito da reciclagem.

Na construção de um sistema logístico de reciclagem de OGR é necessário o aumento da sensibilização da comunidade, criando campanhas de sensibilização que infundissem a consciência de reciclagem e estimulassem a criação de centros de coleta seletiva, onde a comunidade contribua aportando o OGR de suas casas e, assim, aumentaria o volume coletado visando viabilizar a cadeia de fornecimento de Biodiesel. Aumentar a divulgação da importância da reciclagem do OGR e o seu valor de reprocessamento, é um passo muito eficaz para promover a construção da cadeia de fornecimento de biodiesel (STEENBERGHEN; LÓPEZ, 2008).

Uma forma de estimular a comunidade é criando medidas de incentivos e mecanismos de inovação na coleta, por parte dos fabricantes de biodiesel. Tais incentivos poderia sensibilizar a sociedade no que tange a reciclagem da OGR. As empresas alimentícias devem ser estimuladas a aumentar a taxa de reciclagem OGR, fornecendo-lhes incentivos de cooperação e construindo bons canais de comunicação externos, tais como publicidade. Criar uma atmosfera de consumo verde para aumentar conscientização ambiental na comunidade

(pequenos geradores), a responsabilidade social das empresas (grandes geradores) e a criação de leis (governo) que promovam incentivos a coleta para transformação do resíduo (WIESENTHAL, 2009; STEENBERGHEN E LÓPEZ, 2008).

É necessário organizar os fatores que envolvem a geração de OGR para que sua cadeia de coleção consiga alcançar os parâmetros necessários para que a transformação do biodiesel em grande escala seja uma oportunidade de melhorar a competitividade do setor.

2.7.5 Logística e OGR e coleta do óleo residual

A coleta de produtos usados em fim de vida vem crescendo nos últimos anos devido a conscientização da sociedade. Um desses exemplos é o OGR, resíduo que quando é descartado inadequadamente, tem efeitos negativos no meio ambiente. Em paralelo a este panorama o OGR também surge como uma matéria prima interessante na produção de biocombustíveis, entretanto uma das maiores limitações relacionadas a sua transformação em biodiesel estão ligadas à coleta de grandes volumes. A planificação coordenada da sua coleta ajudaria a viabilizar sua produção (ZHANG YONGA et al., 2012; ZHANG et al., 2009; PAN et al., 2010). São grandes os volumes de OGR gerados no mundo, a produção de biodiesel a partir de OGR seria uma alternativa interessante na produção de combustíveis alternativos aos combustíveis de origem fóssil e no reaproveitamento de um resíduo altamente contaminante para o ambiente.

Segundo Pozo (2008), pode-se definir logística como a junção de quatro atividades básicas: aquisição, movimentação, armazenagem e entrega de produtos. Para que essas atividades funcionem é imperativo que o planejamento logístico, diretamente relacionado com os processos de fornecimento estejam intimamente relacionado com os processos de manufaturas.

BALLOU (2006) também afirma que toda a sociedade se beneficia com o aumento da eficiência dos sistemas de transporte, não só pela redução de custos de consumo, mas também devido à melhoria da acessibilidade individual, concluindo que a missão da logística consiste em colocar os produtos ou serviços certos no lugar certo, no momento certo e nas condições desejadas. Por outra parte, a logística ajuda a diminuir as dificuldades existentes entre a

produção de bens e serviços e a necessidade de consumo, uma vez que os recursos necessários para produção e os consumidores podem estar geograficamente distantes (DE CARVALHO et al., 2007).

As novas exigências de competitividade nos processos ligados com logística implicam um maior controle e identificação de oportunidades de redução de custos, redução nos prazos de entrega e aumento da qualidade no cumprimento do prazo. De uma forma mais detalhada, pode-se dizer que a logística é a busca da melhora das atividades de processamento de pedidos, dimensionamento e controle de estoques, transportes, armazenagem, manuseio de materiais, projeto de embalagem, compras e gerenciamento de informações, relacionadas às atividades que ajudam a prover valor, melhor nível de serviço ao cliente e maior eficiência aos fornecedores (SALES; FERREIRA, 2000).

Segundo Lacerda (2009) a logística reversa gera materiais que podem ser reaproveitados quando retornam ao processo tradicional de suprimento, produção e distribuição. Esta é uma grande ferramenta na cadeia de produção, porque do ponto de vista ambiental esta é uma forma que ajuda a avaliar qual é o impacto que um produto tem sobre o meio ambiente durante toda a sua vida. Para isso é necessário considerar um conjunto de variáveis do processo para conseguir um planejamento, uma implementação e controle do fluxo que ande na mesma direção, para obter fluxo de informação, um retorno efetivo do resíduo em questão.

Segundo o Council of supply Chain Management Professionals (CSCMP, 2002), logística é "a parte do processo da cadeia de abastecimento que planeja programa e controla o eficiente e eficaz fluxo direto e inverso (logística reversa) e a armazenagem de produtos, serviços e informação relacionada, desde o ponto de origem até ao ponto de consumo, com o propósito de satisfazer os requisitos dos clientes".

A logística reversa é o processo de planejamento, implementação e controle da eficiência e eficácia dos custos, dos fluxos de matérias-primas, produtos em curso, produtos acabados e informação relacionada, desde o ponto de consumo até ao ponto de origem, com o objetivo de recapturar valor ou realizar a deposição adequada (ROGERS; TIBBEN-LEMBKE, 1998).

O fato de abordar a questão da recuperação de produtos, embalagens, resíduos entre outros, desde o ponto de consumo até o local de origem, com o menor risco ambiental possível é

muito oportuno, já que o desenvolvimento sustentável e as políticas ambientais são temas de relevo na atualidade.

O reaproveitamento de resíduos ou de produtos usados vem crescendo nos últimos anos, principalmente pelo aumento da conscientização da sociedade para os aspectos ambientais. Um bom exemplo é o caso da coleta de óleos de cozinha usado, comumente chamados OGR, resíduo que tem altos impactos negativos no ambiente quando são descartados de forma inadequada como, por exemplo, no esgoto (PEREIRA RAMOS et al., 2013).

A vantagem das matérias-primas residuais é que podem ser adquiridas a um preço muito baixo. O OGR é gerado em uma vasta quantidade de locais, principalmente, quando se trata de áreas urbanas, onde a produção tem aumentado consideravelmente, devido ao aumento da poluição e a evidente necessidade de alimentar-se, incrementando a utilização de óleos vegetais comestíveis virgens refinados (COPPE, COPPEAD, 2007; BANERJEE, CHAKRABORTY, 2009).

Do ponto de vista de energia de resíduos, o OGR, além de ser um resíduo agrícola, é uma das mais interessantes e atraentes matérias primas reaproveitáveis para a recuperação de energia (SINGHABHANDHU; TEZUKA, 2010). O uso do OGR, na produção de biodiesel, é uma forma eficaz e sustentável de reduzir o custo da matéria-prima, que é um dos passos essenciais para reduzir o elevado custo do biodiesel (ZHANG YONG et al., 2013).

Os possíveis destinos para o óleo residual de fritura são dois: o esgoto sanitário, causando a poluição da água e onerando seu tratamento e os processadores que transformam o resíduo em um novo produto. Para evitar que o OGR seja descartado no esgoto sanitário e seja direcionado para os processadores do óleo, é necessário realizar sua coleta. Essa atividade é complexa, devido à grande quantidade de geradores e acumuladores do óleo (SABESP, 2010; PEREIRA RAMOS et al., 2013). É necessário a realização do processo de coleta de modo otimizado, evitando o aumento excessivo dos custos, que em condições normais é muito barato por tratar-se de um resíduo.

Por outra parte, 1 litro de óleo polui o equivalente a 25 mil litros de água. A coleta do OGR para a utilização como insumo na produção de biodiesel é a solução para mitigar os danos causados pelo descarte do OGR, de forma inadequada. Essa solução deve incluir ações

sociais, com vistas a diminuir a pobreza nas cidades brasileiras, utilizando a participação de pessoas carentes na coleta e tratamento dos resíduos.

Normalmente, o OGR contém impurezas, o que impede o transporte com outros produtos; além disso, a necessidade de força física para a movimentação dos recipientes dos locais de coleta para os veículos de transporte e destes para os depósitos, sendo sua movimentação manual, precisa de mão de obra adicional. A cultura da reciclagem e custos de transporte para sua coleta é uma problemática adicional, além das suas qualidades químicas como a oxidação de degradação (BARBOSA; PASQUALETTO, 2006; SABESP, 2010). Segundo Hocevar (2005), a rede de coleta do OGR normalmente apresenta grande número de pontos com baixo volume gerado por ponto, ocasionando elevação dos seus custos de coleta. O autor aponta que se perde um terço do volume coletado no processo de retirada de impurezas.

O descarte de OGR de forma inadequada, como quando é lançado diretamente em aterros sanitários causa impermeabilização do solo, fato que impede a penetração da água das chuvas que seguiriam naturalmente para o lençol freático, impedindo a sua renovação; outra consequência é que sofre decomposição por microrganismos, resultando na emissão de metano na atmosfera; Causa o entupimento da rede de esgoto quando é descartado diretamente, além do mau cheiro exalado pelo seu acúmulo. Para sua remoção são utilizados produtos químicos que comprometem a qualidade da água e compromete a base da cadeia alimentar aquática quando entra em contato com mananciais, pois, por ser o OGR mais leve que a água, fica na superfície impedindo a entrada de luz solar e a ativação do fitoplâncton. Dessa forma, é necessário que os óleos e gorduras residuais sejam reaproveitados e por que? não transformados em Biodiesel (ARRUDA et al., 2010; DA COSTA et al., 2011).

A logística direta do óleo vegetal comestível virgem refinado termina com seu consumo. O resíduo gerado, chamado óleo residual de fritura, é desperdiçado quando é descartado no esgoto. Sendo matériaprima para a produção de biodiesel, esse resíduo pode ser coletado e o entendimento desse problema contribui para viabilizar o aproveitamento de um resíduo urbano e melhorá-lo para minimizar os impactos ambientais decorrentes do seu descarte inadequado.

A fritura de alimentos utiliza óleos vegetais, gorduras animais ou vegetais para transferir rapidamente calor para produção de alimentos, em processo de alta temperatura. Em

estabelecimentos comerciais usam-se fritadeiras elétricas com volumes de 15 a 300 litros, podendo ultrapassar os 1.000 litros nos processos industriais. Com o uso contínuo o óleo oxida, torna-se mais viscoso, escurece e só quando a oxidação compromete a qualidade do produto o óleo é trocado.

Estudos sobre a coleta e distribuição do OGR podem ajudar a minimizar os custos totais da produção de biodiesel a partir desse resíduo. Segundo Bowersox (2007), os custos com transporte representam 59% dos custos logísticos nos Estados Unidos. A Figura 8 apresenta a logística dos óleos vegetais comestíveis virgens refinados divididas por duas etapas. A primeira representa a cadeia logística direta que termina com o consumo do óleo *in natura*. Já a segunda etapa, que aborda a cadeia logística reversa, tem início com a geração do óleo residual de fritura.

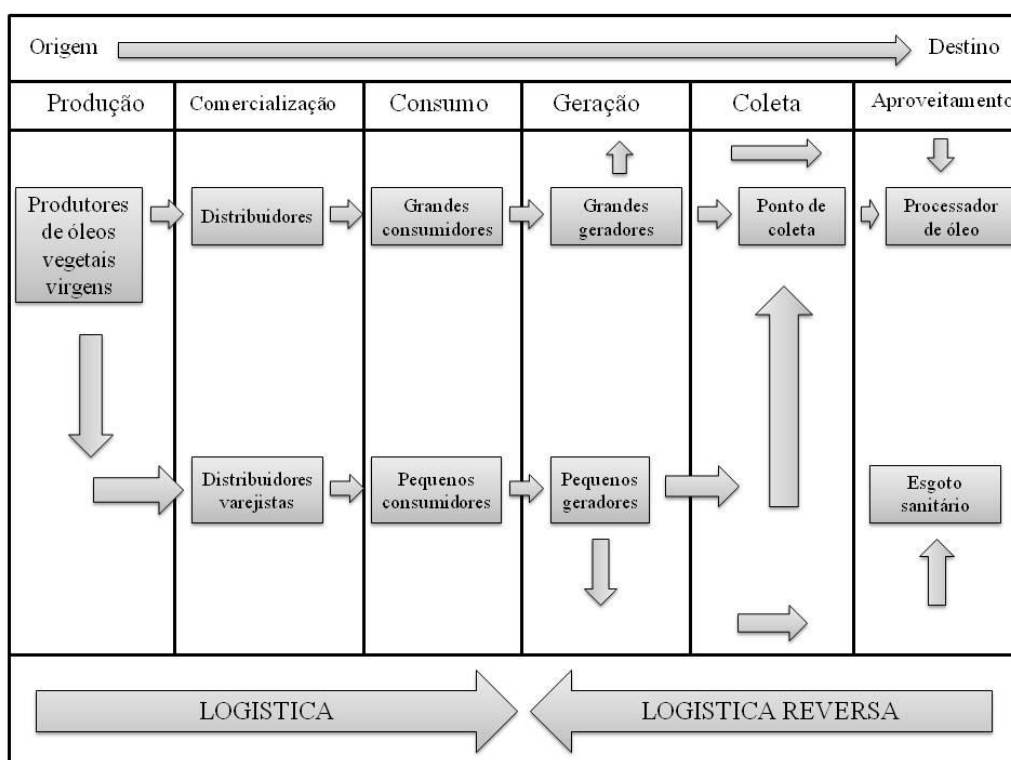


Figura 8 - Cadeia logística e logística reversa de óleos vegetais comestíveis virgens refinados
Fonte: adaptado de GUABIROBA D'AGOSTO (2008)

A etapa da logística reversa tem início após o consumo do óleo *in natura*. Os grandes consumidores, que geram grandes volumes, normalmente vendem o resíduo para clientes já estabelecidos no mercado como fábricas de sabão, graxas, detergentes e outros. A coleta desse resíduo, nesse caso, é geralmente efetuada em poucos pontos na rede, pois os geradores oferecem grandes volumes. No entanto, nem todo volume dos grandes geradores é

aproveitado. Uma parte ainda é desperdiçada e descartada no esgoto sanitário (GUABIROBA; D'AGOSTO, 2008).

A obtenção de grandes quantidades de OGR é uma limitação, estudos futuros devem comparar os métodos utilizados por outros países: seus prós e contras, implementação, geração de empregos diretos e indiretos, impacto econômico, impacto da conscientização, graus de aceitação da comunidade etc. Uma das soluções chave para este problema que é planejar de forma coordenada a cadeia de coleta do OGR, assim alcançar custos reduzidos no fornecimento da matéria - prima (ZHANG YONG et al., 2013; PAN et al., 2013).

No Japão, a coleta seletiva de OGR para produção de biodiesel é um exemplo da cooperação da comunidade no processo de gestão de resíduos, fato que ajuda a melhorar a cadeia de suprimentos de produção de biodiesel. As cidades de Aito, Yokaichi e Imazu e Shin-Asahi, os municípios locais da Prefeitura de Shiga, Kyoto e Zentsuji em Kagawa contribuem com a coleta do OGR para sua posterior conversão em biodiesel, destinado para o uso em veículos do governo, em caminhões de coleta de lixo e ônibus da cidade (SINGHABHANDHU E TEZUKA, 2010). De acordo com dados estatísticos do Japão, estima-se que a quantidade de OGR gerado por famílias é de aproximadamente 200 ML por ano em todo o país.

Em Kyoto, o óleo vegetal utilizado tem sido coletado separadamente desde 1997, segundo dados de relatórios, em 2006, foram coletados 130 kL de OGR gerado por famílias (recolhidos de 956 centros de coleta) e 1,5 ML de OGR gerado a partir de restaurantes e lanchonetes (SINGHABHANDHU, 2010). Em Tango, um distrito de Kyotango, que é governada pela Prefeitura de Kyoto, foi instalado tanques de coleta em 200 locais, os quais incluíam cozinhas do jardim de infância, supermercados, instalações públicas e algumas empresas de grande porte. Foi relatado que a quantidade total de OGR coletado em 2004 foi de 50 kL (aproximadamente 132 t), com o reaproveitamento foi estimado uma redução de 20% nas emissões de dióxido de carbono (SINGHABHANDHU; TEZUKA, 2010; NIRAJ KUMAR et al., 2013). Essas cidades são um grande exemplo da possibilidade de produção de biodiesel sustentável a partir OGR.

Em Londres, a empresa *Uptown* fornece óleos virgens a restaurantes, hospitais, aeroportos e escolas, esta por sua vez, realiza um treinamento para coletar e maximizar a qualidade da OGR obtido e, assim, reduzir as impurezas, facilitando o pre-tratamento. A empresa recolhe e

processa a OGR e o transforma em biodiesel. A forte relação com as autoridades locais oferece um contato direto com as instalações permitindo realizar uma melhor coleta (AVLIJA et al., 2009).

Na China, por exemplo, embora a participação do OGR na produção de biodiesel seja baixa (entre 10% e 15%), nos últimos anos, algumas leis importantes relacionadas com a reciclagem do OGR foram promulgadas, como a *“Food Health Law”* (1995), *“The Regulation of Waste Edible Oils Management by Food Production Enterprises”* (2002), *“The Message about Organisation of Disposal and Reusing of Kitchen Wastes”* (2010), e *“Some Notations about Improving Management of WCOs and Kitchen Waste from the office of the Chinese State Department”* (2010). A tudo isso se soma a promulgação de leis e regulamentos de vários governos locais relacionados com a gestão de OGR (ZHANG YONG ET AL., 2013). Então, Para atingir a produção em larga escala e garantir a confiabilidade do fornecimento de OGR, é necessário políticas públicas que estimulem o compromisso tanto da comunidade (pequenos geradores) como das empresas alimentícias (grandes geradores) e uma coordenação eficiente da relação entre fornecedores de OGR (centros de coleta) e os fabricantes de biodiesel.

Na Malásia, diferentes Organizações não governamentais (ONGs) voluntárias realizaram campanhas de sensibilização sobre o impacto ambiental causado pela descarga direta de OGR nas redes de esgoto, informando à comunidade as consequências do descarte inadequado e as vantagens de seu reaproveitamento. Dessa forma, as ONGs facilitam a criação de centros de coleta seletiva, nomeando representantes para recolher o OGR e definindo o pagamento de um fundo destinado à comunidade para estimular a coleta (YAAKOB ET AL., 2013).

No Brasil, o OGR é responsável por uma baixa proporção na produção de Biodiesel (0,61%) em 2012. Em janeiro de 2013, a porcentagem aumentou um pouco até chegar a 1,03%, e a participação das regiões na produção do biodiesel produzido a partir do OGR foram de 0,08% para o Nordeste, 1,08% para o Centro-Oeste, 4,09% para o Sudeste, 0,08% para o Sul e 0% para a região Norte, de acordo ao total do biodiesel produzido por Região (ANP, 2013). Seguindo a análise anterior a participação do OGR na produção nacional de biodiesel é quase nula, é necessário que a obtenção de grandes quantidades de OGR para produção em grande escala deixasse de ser uma limitação e convertesse numa oportunidade onde a confiabilidade do fornecimento de OGR seja garantida.

Nos últimos anos, pesquisadores tem demonstrado que os problemas do desenvolvimento na produção do biodiesel não são técnicos, mas sim problemas de gestão de processos, como acontecem na cadeia de suprimentos dos fornecedores de matérias-primas aos produtores de biodiesel (KIRSTI; JON, 2008). Seguindo essa linha, no Brasil a produção de biodiesel a partir de OGR seria sustentável com o passar do tempo, na medida em que a logística reversa da sua coleta seja eficiente, o qual permitiria melhorar a confiabilidade na oferta, redução de custos do produto e melhoria na interação da cadeia de abastecimento entre os fornecedores de OGR e produtores do biodiesel e, assim, impulsionando o biodiesel a se tornar mais competitivo.

2.7.6 Modelo conceitual de coleta de óleo residual de fritura

A coleta e o transporte do OGR é uma atividade insalubre, tendo a necessidade de força física para a movimentação dos recipientes dos locais de coleta para os veículos de transporte e destes para os depósitos, além do contato direto com um produto de odor forte em decomposição. Outra problemática é o nível de oxidação que o OGR é submetido desde sua geração até o seu reaproveitamento no processo do biodiesel, o que compromete diretamente a produção, inclusive de forma econômica (BARBOSA, PASQUALETTO, 2006; SABESP, 2010). A eficiência da coleta é o fator mais importante para a redução dos custos ao longo da cadeia, tal eficiência decorreria da capacidade de minimização dos custos de manuseio e transporte dos materiais, o que requer recipientes adequados à armazenagem e à programação das retiradas, Esse sistema é muito semelhante ao sistema de coleta de materiais da indústria automotiva, conhecido como *milk-run* (IEA, 2004).

Na atualidade existem poucos modelos conceituais dedicados a padronizar a coleta de óleo e gordura residual. Os geradores de OGR podem ser classificados como: pequenos geradores e grandes geradores. Para a coleta do OGR é preciso um pequeno veículo para realizar a coleta do OGR, dos pequenos geradores e dos grandes geradores (lanchonetes, baianas de acarajé, cozinhas industriais, etc.).

O primeiro passo é identificar os geradores OGR para assim começar a coleta. Após o resfriamento, o OGR é transferido em garrafas plásticas recicláveis ou tonéis e tambores de tamanhos maiores até as centrais de coleta. Em seguida os materiais são processados em pequenas unidades fabris com baixa especificidade de ativos onde os óleos são separados

(CLEANDIESEL, 2008). O OGR normalmente possui impurezas adquiridas no processo de fritura dos alimentos (MOURA; BOTTER, 2002). Após OGR coletado, o primeiro passo da purificação é a filtragem, na qual, as partículas de alimentos suspensas e demais impurezas são removidas, nesse processo é estimada uma perda de um terço do volume coletado. Posteriormente, é transferido para etapa de secagem, onde a umidade é ajustada em valores adequados, para logo ser armazenado e encaminhado para seu destino de reaproveitamento. (NETO, 2000; CLEANDIESEL, 2008).

A Figura 9 contempla a combinação de duas práticas: coleta predominante em pontos de coleta e coleta predominante em grandes geradores. O principal motivo dessa combinação é a otimização de um processo onde a tendência é o aumento de coleta e geração de OGR em um futuro próximo, objetivando aproveitar a oferta dessa matéria-prima, não somente a coleta em pontos acumuladores, mas também de coletar diretamente em grandes geradores e organização das centrais de coleta compostas por cooperativas criadas em comunidades carentes (NARASIMHARAO et al., 2008).

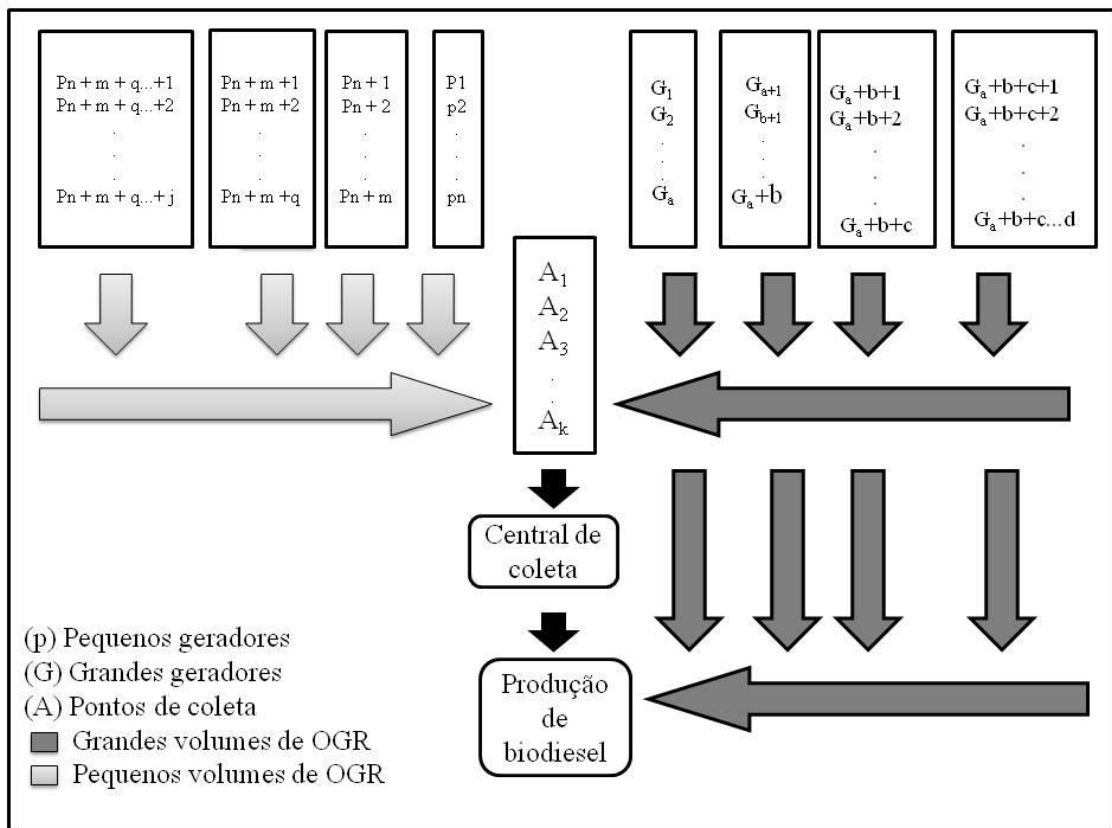


Figura 9 - Modelo conceitual da coleta de óleo residual de fritura
 Fonte: Adaptado de Guabiroba e D'Agosto (2008)

2.8 ÁLCOOL

Apenas os monoalcoóis de cadeia linear, tais como: o metanol, etanol propanol e butanol, podem ser utilizados na transesterificação, porém, o álcool mais utilizado durante a reação de transesterificação geralmente são os álcool da cadeia curta, já que a sua utilização diminui o tempo de produção. A utilização de álcoois de cadeia longa, durante a reação de transesterificação, é inversamente proporcional ao tempo necessário para decantação da glicerina. A que a maior demanda de álcool significa custo mais elevado, devido ao processo de recuperação, mas se a viscosidade e a densidade do óleo vegetal forem altas, razões molares podem ser úteis, pois a solubilidade do óleo no álcool aumenta, melhorando o contato entre as moléculas.

2.8.1 Vantagens do etanol e metanol

A reação de transesterificação utilizada para a produção do biodiesel utiliza como coadjuvante um álcool que pode ser o metanol ou o etanol. Quimicamente, a diferença no biocombustível é quase nula, mas apesar disso, a maioria dos países que utilizam o biodiesel, o faz via metânica por questões econômicas. Isso ocorre, pois nesses países, a disponibilidade de etanol da biomassa é bastante reduzida (BANERJEE ET AL., 2009). Entretanto, no Brasil, pela imensidão territorial, o cenário é atípico, Onde atualmente, a grande vantagem da rota etílica é a oferta desse álcool, fato que tornaria seu valor competitivo com o valor do metanol. A utilização de ambos os alcoóis possui suas próprias vantagens e desvantagens, ficando a escolha por parte de uma análise de disponibilidade e dos objetivos a serem atingidos. Por isso, é oportuno que seja feito um balanço de pontos fracos e fortes de cada um, como mostra o quadro 1 e o quadro 2. A continuação é apresentado o quadro 1 que mostra a vantagem e desvantagem do metanol quando ele é comparado com etanol:

METANOL	
Vantagens	Desvantagens
<ul style="list-style-type: none"> • O consumo de metanol no processo de transesterificação é cerca de 45% menor que do etanol anidro e seu preço é quase a metade. • É mais reativo. • Quando se utiliza as mesmas condições operacionais, seu tempo de reação é menos da metade do tempo quando se emprega o etanol, diminuindo o consumo de eletricidade a menos da metade. • Considerando a mesma produção de biodiesel, o consumo de vapor na rota metílica é cerca de 80% menor do consumo na rota etílica, e • Os equipamentos de processo da planta com rota metílica é cerca de um quarto do volume dos equipamentos para a rota etílica, para uma mesma produtividade e mesma qualidade. 	<ul style="list-style-type: none"> • Apesar de poder ser produzido a partir da biomassa, é tradicionalmente um produto fóssil. • É bastante tóxico. • É mais volátil e sua chama invisível. • Por se tratar de matéria prima para Extração de drogas, seu transporte é controlado pela Polícia Federal.

Quadro 1- Vantagens e desvantagens do metanol
 Fonte: Adaptado de Parente (2003a) e Michel (2006)

A importância do álcool etílico (etanol) no mercado energético brasileiro é fato bastante reconhecido. Desde o ponto de vista ambiental, o uso do etanol leva vantagem sobre o uso do metanol, no entanto suas desvantagens tem dificultado sua aplicação a nível industrial. O quadro 2, apresenta um balanço das vantagens e desvantagens do etanol quando ele é comparado com o metanol.

Etanol	
Vantagens	Desvantagens
<ul style="list-style-type: none"> • Produção alcooleira no Brasil já consolidado ajudando, assim, a gerar ainda mais ocupação e renda no meio rural e mais economia de divisas. • Produz Biodiesel com um maior índice de cetano e maior lubrificidade, se comparado ao Biodiesel metílico. • Se for feito a partir da biomassa (como é o caso de quase toda a totalidade da produção brasileira), produz um combustível 100% renovável. • Não é tão tóxico como o metanol. • Menor risco de incêndios. 	<ul style="list-style-type: none"> • Os ésteres etílicos possuem maior afinidade à glicerina, dificultando a separação. • Possui azeotropia, quando misturado em água. Com isso sua desidratação requer maiores gastos energéticos e investimentos com equipamentos. • Os equipamentos de processo da planta com rota metílica é cerca de um quarto do volume dos equipamentos para a rota etílica, para uma mesma produtividade e mesma qualidade. • Dependendo do preço da matéria prima, os custos de produção de Biodiesel etílico pode ser até 100% maiores que o metílico.

Quadro 2 - Vantagens e desvantagens do etanol
 Fonte: Adaptado de Parente (2003a) e Michel (2006)

2.9.2 O Etanol

A tecnologia para produzir etanol a partir da cana-de-açúcar é bem conhecida. No Brasil, o etanol pode ser obtido de diversas formas de biomassa, seja pela fermentação de caldo de cana, melaço ou uma mistura de ambos. Investimentos portentosos estão sendo efetuados para viabilizar a produção de álcool a partir de celulose, sendo estimado que em 2020 cerca de 30 bilhões de litros de álcool poderiam ser obtidos dessa fonte apenas nos estados unidos. O

benefício ambiental associado ao uso do álcool é enorme, pois cerca de 2.3 T de CO₂ deixam de ser emitidas para cada tonelada de álcool combustível utilizado, sem considerar outras emissões, como o SO₂ (BRASIL, 2010; SOUZA et al., 2013).

Há, também, tecnologias de segunda geração como o Bioetanol que é um gênero que compreende todos os processos de obtenção de etanol, cuja matériaprima empregada seja a celulose - biomassa, essas utilizam tecnologias diferentes para produzi-lo, quando comparadas com a forma tradicional e secular de fazer álcool (fermentar o caldo dos vegetais que possuem açúcares). Essas tecnologias não utilizam os açúcares simples contidos na seiva.

A hidrólise da celulose é uma das tecnologias de produção de etanol de segunda geração ou bioetanol. Hidrolisar a celulose significa quebrar a estrutura molecular do bagaço da cana-de-açúcar (madeira) em açúcares simples, em outras palavras, transformar “a madeira da planta” em açúcares solúveis e passíveis de se transformarem em etanol pela ação de microrganismos. A hidrólise é o processo bioquímico que quebra a celulose em moléculas de glicose. A hidrólise da celulose pode ser realizada de várias formas, a saber, a rota enzimática, a rota ácida e a rota alcalina.

Nos últimos 30 anos, a evolução da tecnologia na produção do etanol é progressiva tanto na área agrícola com na industrial, levando à redução de custos importantes nesse setor. Graças a isso, hoje, o etanol de cana é um produto competitivo, sem a necessidade de subsídios e novos aperfeiçoamentos futuros, o que dá estabilidade ao setor (VAN DEN WALL BAKE et al., 2009).

Do ponto de vista do desempenho ambiental, por cada unidade de energia fóssil que é necessário na cadeia produtiva do etanol são produzidos cerca de 9 unidades de energia renovável. No que diz respeito a emissões de gases de efeito estufa, o etanol é capaz de mitigar cerca de 80% das emissões, quando é comparada com a gasolina (MACEDO et al., 2008; SEABRA et al., 2011). Além das vantagens já enumeradas sobre a utilização do etanol, na reação de transesterificação, diferentes testes têm mostrado que o biodiesel produzido com etanol é menos tóxico comparado com o biodiesel produzido com metanol (SINGH et al., 2010). Embora os processos das rotas sejam similares, a glicerina e ésteres etílicos na presença de etanol são mutuamente solúveis, o que dificulta seriamente a separação de fase após a reação. Dependendo da razão molar etanol/óleo que for utilizado na reação, a

separação de fases poderia não ocorrer espontaneamente e requereria a adição de glicerina ou evaporação do etanol para estimular a separação de fases (ENCINAR et al., 2007; ISSARIYAKUL et al., 2008; BOUAID et al., 2009).

O etanol também é mais solúvel no óleo do que o metanol, o que aumenta a transferência da massa durante a reação de transesterificação. Além disso, o biodiesel produzido utilizando etanol tem um menor ponto de entupimento e ponto de nevoa do que o biodiesel produzido com metanol, o que aumenta a capacidade de armazenagem do biodiesel (LAM ET AL., 2007; YAAKOB ET AL., 2013).

Apesar de que a transesterificação com etanol foi estudada repetidamente (BOUAID et al., 2009; CERNOCH et al., 2010; MARJANOVIĆ et al., 2010), procedimentos de produção de biodiesel com etanol com base em níveis de conversão elevadas para a aplicação industrial não têm sido desenvolvidos, devido à transesterificação de triglicerídeos pela rota etílica é extremamente sensível a pequenas alterações no teor de água, a temperatura de reação, a razão molar de etanol/óleo, e concentração de catalisador. Por outra parte, determinar o rendimento exato de uma reação é complicado, pelo fato de que os métodos de cromatografia a gás, como é descrito na norma UNE-EN 14105 (2003), podem estar sujeito a erros, devido à sobreposição de pico quando monoglicéridos estão presentes (MENDOW et al., 2012).

Quanto ao volume de produção do etanol, no período entre o 2004 e o 2009, a taxa de crescimento média anual para os biocombustíveis atingiu 20% para o etanol e 51% para o biodiesel, apesar da crise econômica global de 2008 (RENEWABLES, 2010). No entanto, em 2011, houve uma queda de 18,8% na produção total de etanol anidro e hidratado, para 22,9 milhões m³, empurrada pela baixa na produção de etanol hidratado (ANP, 2012). Previsões indicam que em 2030 etanol e biodiesel, terá começado a substituir os combustíveis do mundo (IEA, 2012). A Figura 9 mostra uma comparação da produção de etanol nos meses de janeiro, abril, julho e outubro de 2011 e 2012 no Brasil. A produção de etanol no mês de dezembro foi de 0,32 bilhões de litros de etanol, sendo 50% desse volume referente ao etanol anidro e a outra metade referente ao etanol hidratado. Partindo disso, pode-se afirmar que a produção permaneceu estável.

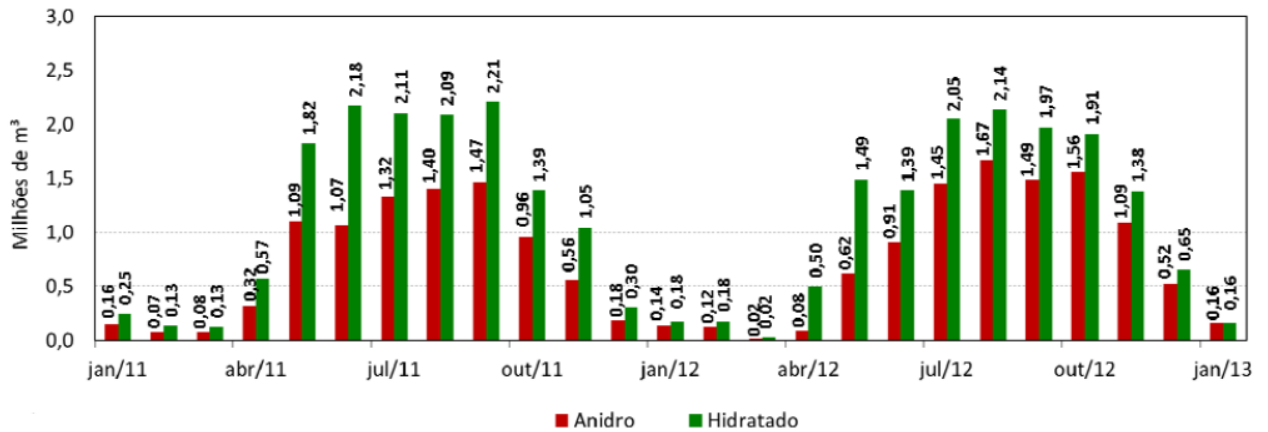


Figura 10 - Produção de etanol carburante
Fonte: BRASIL, ANP (2013)

Segundo BRASIL e ANP (2013), o consumo de etanol para fins carburante no Brasil apresentou um total de 1,87 bilhões de litros, sendo que 1,1 bilhão de litros foi de etanol hidratado e 0,7 bilhões de litros de anidro conforme a Figura 10. No mês de janeiro de 2013, o consumo de etanol anidro e etanol hidratado aumentaram 13% e 12% a mais em relação ao mês de dezembro, o que reflete um incremento no consumo.

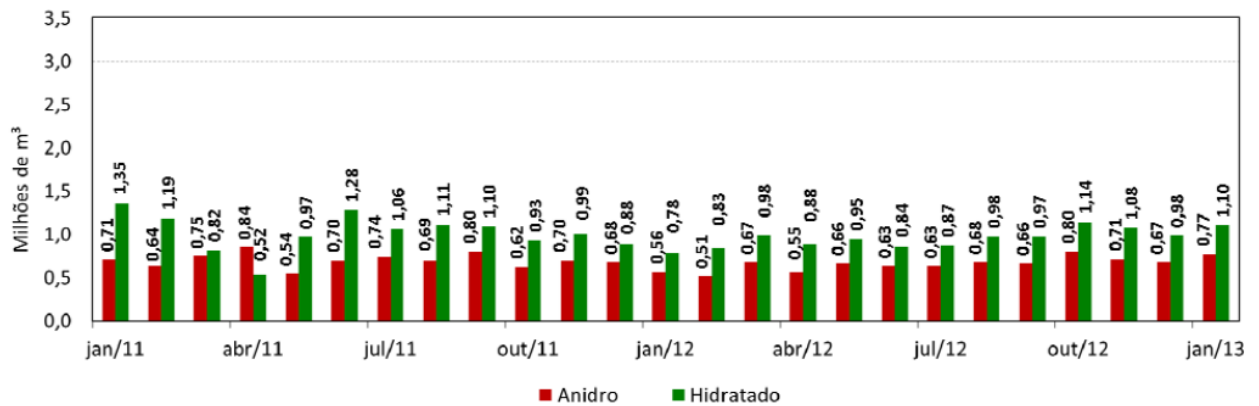


Figura 11 - Consumo de etanol carburante
Fonte: BRASIL, ANP (2013)

Quanto às exportações brasileiras em janeiro, o etanol apresentou uma diminuição de 88% em relação ao mês anterior, somando 350 milhões de litros, contra 3,1 bilhões de litros em dezembro de 2012 conforme a Figura 11.

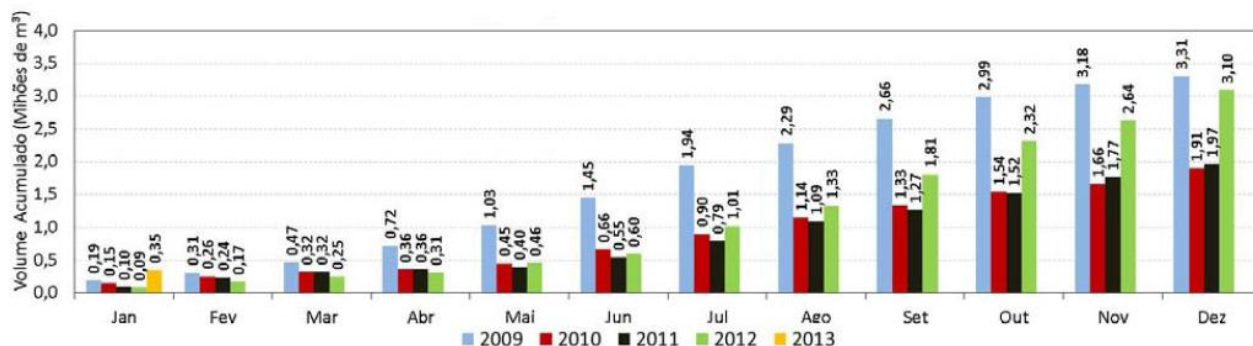


Figura 12 - Exportações brasileiras de etanol
Fonte: ALICE /MDIC (2013)

Os Estados Unidos foi o destino de cerca de 56,0% das exportações brasileiras em janeiro 2013. O preço médio free on board (FOB) subiu 4,0%, para US\$ 0,65/litro, com relação ao preço registrado do mês anterior, que foi de US\$ 0,63/litro. Se comparado ao mesmo período de 2012, o preço médio (FOB) por litro caiu 20%. As importações brasileiras de etanol, em janeiro, somaram 14,3 milhões de litro. O preço médio (FOB) dessas importações foi de US\$ 0,68/litro. A principal origem das importações brasileiras foram os Estados Unidos, com um volume de aproximadamente 11,4 milhões de litros (ANP, 2013).

O Brasil é o maior produtor e exportador mundial de açúcar, o maior exportador de etanol e o segundo maior produtor de etanol (MDIC, 2010). De acordo com essa tendência, o crescimento deve continuar nos próximos anos devido ao aumento da demanda doméstica e internacional (DUARTEA et al., 2013).

2.10 CATALISADORES

Os catalisadores que são estudados para a produção de biodiesel, são básicos, ácidos e enzimáticos. Sendo os mais tradicionais as bases e os ácidos, dentro dos quais os principais exemplos são hidróxidos e alcóxidos dos metais alcalinos e os ácidos sulfúrico e clorídrico (WEST et al., 2008; BANERJEE et al., 2009).

Segundo Anh Phan e Tan Phan (2008), os catalisadores básicos mais utilizados são o hidróxido de potássio (KOH) e o hidróxido de sódio (NaOH), já que a transesterificação é mais simples. As catalises básicas apresentam sérios problemas operacionais quando o óleo vegetal apresenta altos teores de ácidos graxos livres, pois eles formam sabões que consomem parte do catalisador, durante sua formação produzem emulsões e dificultam a separação de

ésteres e a glicerina (DORADO et al., 2004). Não obstante, os catalisadores básicos são largamente utilizados na produção de biodiesel, já que são menos corrosivos comparados com os catalisadores ácidos e são eliminados mais facilmente ao final da reação. No entanto, o hidróxido de potássio foi considerado como o melhor catalisador na transesterificação de óleos e gorduras residuais (ENCINAR et al., 2007).

Os catalisadores alcalinos são mais eficientes que os ácidos. A reação ocorre a velocidade maior na presença de um catalisador alcalino do que na presença da mesma quantidade de catalisador ácido (DORADO et al., 2004). As catalises ácidas, apesar de ter bons rendimentos, é muito lenta por precisar de tempos maiores ou iguais a 3 horas, aumentando os tempos de produção e custos de operação, além de precisar de temperaturas superiores a 100° C e corroer os equipamentos (ANAKCI , VAN GERPEN, 1999).

2.11 ESPECIFICAÇÕES NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL E EFEITO DE ALGUNS PARÂMETROS

A ANP lançou no começo do ano de 2003, uma proposta de especificação do Biodiesel puro para ser utilizado misturado a até 20%. Tal proposta foi baseada nas normas europeias (DIN 14214) e americanas (ASTM D-6751), como mostra a tabela abaixo. A seguinte tabela foi elaborada com os dados das atualizações da norma europeia EN 14214 do ano 2008, a norma americana ASTM D6751e a norma Brasileira ANP, 2012 (ANP, 2012).

A Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), é o órgão regulador das atividades que integram as indústrias de petróleo e gás natural e de biocombustíveis no Brasil. Sendo responsável pela execução da política nacional para o setor do biodiesel. Atualmente a resolução que serve com indicativo de qualidade para a produção de biodiesel é a resolução ANP N° 14, DE 11.5.2012 - DOU 18.5.2012, a qual foi utilizada para complementar a Tabela 4.

Tabela 4 - Padrões de qualidade do biodiesel

Propriedade	Unidade	ASTM D6751 - 12 (EUA)	EN 14214:2012 (Europa)	ANP N° 14/2012 (Brasil)
Ponto de fulgor	° C	130	101	100
Teor de água	mg/kg	-	500	350
Água e sedimentos	% volume	0,050	-	-
Viscosidades cinemática a 40 °C	mm ² /s	1,9 - 6,0	3,5 - 5,5	3,0 - 6,0
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,02	0,02	0,02
Enxofre total, máx.	mg/kg	15	10	10
Corrosividade ao cobre, 3h a 50 °C, máx	-	3	1	1
Números de Cetano, mín.	-	47	51	Anotar
Resíduo de carbono, máx.	% massa	0,05	0,30	0,05
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50	0,50	0,50
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02	0,02	0,02
Glicerol total, máx.	% massa	0,24	0,25	0,25
Massa específica a 20 °C	kg/m ³	850-900	860 - 900	850 - 900
Fósforo, máx.	mg/kg	0,001	4	10
Metano ou etanol, máx.	% massa	-	0,20	0,20
Cálcio + Magnésio, máx.	mg/kg	5	-	5
Monoglicerídeos, máx.	% massa	-	0,70	0,80
Diglicerídeos, máx.	% massa	-	0,20	0,20
Triglicerídeos, máx.	% massa	-	0,20	0,20
Metanol e/ou Etanol, máx.	% massa	0,20	0,20	0,20
Índice de Iodo	1g/100g	-	120	Anotar

Fonte: Adaptado de DIN 14214, ASTM D-6751 e a resolução ANP 14 /2012.

2.12 EFEITOS DE DIFERENTES PARÂMETROS NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL

2.12.1 Efeito do catalisador

As reações de transesterificação podem ocorrer na ausência de catalisador, no entanto, elas seriam lentas e em condições normais precisam de alta pressão e temperatura para ser completada. Os catalisadores não participam da mistura global da reação, o que significa que ele pode ser recuperado ao final da reação.

O catalisador tem um papel importante na transesterificação de óleos vegetais e seu teor também é dependente do tipo de óleo e do catalisador utilizado no processo de transesterificação. O teor ótimo de catalisadores alcalinos como o NaOH, para a transesterificação de OGR é de aproximadamente 1,0% em massa (PHAN et al., 2008). São muitas as vantagens do uso da catalise alcalina na transesterificação, segundo Man Kee Lam et al. (2010), a velocidade da reação catalise alcalina seria 4000 vezes mais rápida em comparação com catalisador ácido. Diversos experimentos feito por e Meng et al. (2008) e Phan et al (2008) relatam que na reação transesterificação de OGR obtiveram melhores resultados com uma concentração de 1% em massa (de óleo) de NaOH. Do mesmo modo, Yuan et al. (2008) realizaram experimentos de transesterificação de óleo residual de colza e obtiveram uma conversão de 94,99% utilizando 1% em massa (de óleo), na NaOH como catalisador. Yin X. et al. (2012) relatam que melhores conversões foram obtidas utilizando uma teor de 0.5 % em massa utilizando NaOH como catalisador.

A reação de transesterificação com catalise básica é um processo altamente sensível ao conteúdo de água e de ácidos gordos livres presentes na matéria-prima. Um elevado teor de água pode estimular reação de saponificação, o que provoca a redução no rendimento dos ésteres e dificulta a separação, de glicerol, incrementa a viscosidade, e a formação de emulsão (LIU KS, 1994) (ATADASHI et al, 2012)

Arquiza et al. (2000) investigaram a produção de biodiesel a partir de óleo de coco usado metanol e NaOH como catalisador, avaliando os efeitos da temperatura de reação na faixa compreendida entre (30 °C e 65 °C), a razão molar metanol / óleo entre (3:1 e 9:1), o catalisador entre (0,1 % e 1%). O melhor resultado foi uma conversão de 94% em ésteres, obtidos com uma razão molar de metanol / óleo 6:1 a uma temperatura entre 60 °C e 0,5% em massa de catalisador. Por outra parte Meng et al. (2008) estudaram a produção de biodiesel a partir de OGR com metanol e NaOH como catalisador. Eles investigaram os efeitos de razão molar de metanol / óleo numa faixa compreendida entre (3:1 e 8:1), temperatura de reação entre (30 °C e 70 °C), a quantidade de catalisador entre (0,5 % e 1,2% em massa), o tempo de reação entre (30 min e 110 min). O melhor resultado foi uma conversão de 86% em ésteres, obtidos com uma razão molar de 6:1, uma temperatura de 50 °C, 0,7 % em massa de catalisador, e um tempo de reação de 90 min.

Diferentes estudos relatam o efeito que os catalisadores NaOH e KOH tem na conversão de ésteres. Eles concluíram que embora o KOH reaja mais rapidamente em comparação com o NaOH Dorado et al (2004), a maioria dos pesquisadores que usaram NaOH concluíram que é o melhor catalisador quando OGR é matériaprima para produzir biodiesel (ENCINAR et al., 2007). A tudo isto se soma que na sua utilização forma menos emulsificação facilitando a separação do glicerol, e seu custo é mais baixo (SAIFUDDIN et al. 2004;MATH et al. 2007).

Wang et al. (2006) realizaram estudos de produção de biodiesel a partir de OGR e metanol. O melhor resultado foi uma conversão de 97,02 % em ésteres obtidos com uma razão molar de metanol / óleo 06:01, temperatura de 65 °C, utilizando 1% em massa de NaOH, como catalisador e um tempo de reação de 1 hora.

Leung e Guo (2006) investigaram a produção de biodiesel a partir óleo de canola e OGR pela rota metílica e NaOH como catalisador. O melhor resultado foi uma conversão de 90,4% em ésteres obtidos com uma razão molar de metanol / óleo 7:1, uma temperatura de 70 °C, 1% em massa de catalisador.

Yusup e Khan (2010) estudaram a produção de biodiesel a partir OGR de dendê pela rota metílica e KOH como catalisador, avaliando os efeitos da razão molar entre metanol e óleo na faixa compreendida entre (6:1, e 10:1), KOH na faixa entre (0,5% e 1, 2%) em massa, e a temperatura de reação entre (45° e 65 °C). O melhor resultado foi uma conversão de 96 % em ésteres, obtidos com uma razão molar de metanol / óleo 08:01, temperatura de 55 °C, e tempo de 3 h, de 2% em massa de KOH.

Dias 2008 analisou a produção de biodiesel a partir OGR, óleo girassol e óleo de soja *in natura* utilizando os catalisadores KOH, NaOH e CH_3 , Os resultados obtidos mostraram que o uso de óleos virgens obtiveram rendimentos mais elevados, o resultado foi de 97% em ésteres. Utilizando 0,6 % em massa de NaOH a uma temperatura de 55 °C.

Sinha et ai. (2008) estudou a produção de biodiesel pela rota metílica e hidróxido de sódio como catalisador. Avaliando o efeito do catalisador, o efeito da razão molar álcool / óleo temperaturas e tempos da reação. O melhor resultado obtido foi utilizando uma razão molar metanol /óleo 9:1 temperatura de 55 ° C, 0,75% em massa de NaOH, e um tempo de 1 h.

A reação de transesterificação também ocorre na ausência de um catalisador, em condições em que o álcool permanece em um estado supercrítico. Segundo Wen et al. (2009) relatam que a produção de biodiesel via fluido supercrítico traz vantagem significativas como o aumento da conversão, eliminação dos passos de pré-tratamento etc. No entanto, a tecnologia supercrítica por causas das altas temperaturas e pressões, tornam a operação relativamente cara.

2.12.2 Efeito de razão molar álcool / óleo

A proporção molar de álcool / óleo é uma das variáveis mais importantes que afetam o rendimento de biodiesel (MENG et al., 2008; DENNIS et al., 2010). De acordo com a literatura, há razão para a reação transesterificação requerer 3 mol de álcool e 1 mol de triglicerídeo para conseguir separar a glicerina. Usa-se o excesso de álcool na prática para ajudar a formação dos ésteres, mas esta variável (proporção molar) deve ser sempre otimizada, visando sempre a minimizar os custos (ENCINAR et al., 2007; BALAT et al., 2010).

Testes de produção de biodiesel com transesterificação de triglicerídeos, a partir de OGR e metanol, na presença de NaOH, em que a proporção de metanol para óleo de 6:1 tiveram conversão . No entanto, o efeito de aumento da proporção de álcool para óleo na produção de biodiesel torna-se menos significativa para a catalise alcalina em relação ao processo catalisador por um ácido (MENG et al., 2008) Yin X. et al. (2012). A razão molar está associada ao tipo de catalisador utilizado. Quando a percentagem de ácidos graxos livres nos óleos ou gorduras é elevada, como no caso do OGR, é preciso uma razão molar mais elevada. Diferentes experimentos têm mostrado que uma razão molar 15:1 é necessária quando se realiza uma transesterificação a partir de OGR com catalise ácida (MENG et al., 2008).

Foi comprovado que razões molares de 6:1 ou superior, geralmente, dá o máximo rendimento (superior a 98 wt.%) Dennis Y. (2008). Diferentes pesquisas foram realizadas para analisar a razão molar álcool /óleo (Chitra et al. 2005, Tiwari et al. 2007, Lu H et al. 2009) , eles estudaram a transesterificação a partir do óleo de pinhão catalisada por base. Eles concluíram que o índice de acidez do óleo devem ser inferior 1%, após o pré-tratamento, e a razão molar de metanol/ óleo deve ser de 5:01 ou 6:01 é suficiente para o deslocamento.

Abd Rabu et al. (2013) analisaram a transesterificação de OGR pela rota metálica e catalise básica. O melhor resultado foi uma conversão de 90% em ésteres obtidos com razão molar metanol / óleo de 12:1. O rendimento diminuiu significativamente quando uma razão molar de 6:1 foi utilizada, deixando como resultado uma conversão de 65% em ésteres.

Sharma et al. (2009) Estudaram a transesterificação com catalise alcalina, analisando o efeito da razão molar metanol / óleo na faixa compreendida entre (6:1, e 12:01). O melhor resultado foi uma conversão de 95% em ésteres obtidas com uma razão molar metanol / óleo de 8:1. Um aumento adicional na proporção molar não aumentou o rendimento de ésteres metálicos.

Bas et al. 2012 estudaram a produção de biodiesel a partir de OGR e NaOH como catalisador, analisando o efeito da razão molar na faixa compreendida entre (3:01 e 12:01) e uma concentração de 0,5% em massa de catalisador (NaOH), tempo de reação de 30 min, temperatura de 70 ° C, e a agitação de 600 rpm constantes em todas os experimentos. O melhor resultado foi uma conversão de 93,4%, em ésteres obtidos a uma razão molar metanol / óleo de 7,5:1.

Mehdi Atapour et al. (2011) estudaram o efeito de diferentes parâmetros, incluindo a razão molar metanol / óleo na faixa compreendida entre (3 e 11 mol / mol), hidróxido de potássio entre (0,1% e 1,7% em massa) e temperatura de reação entre (30 °C e 70 °C). Eles concluíram que um aumento da razão molar de metanol / óleo de 3:01 para 7:01, melhorou o rendimento dos ésteres, visto que o este aumentou de 91,8% para 97,2% .

Rashid et al. (2008) analisaram a produção de biodiesel a partir de óleo de girassol pela rota metálica. O melhor resultado foi uma conversão de 97% em ésteres obtidos com uma razão molar de metanol / óleo de 6:1, temperatura de 65 ° C, 1% em massa de NaOH e tempo de 2 h.

Hoda et al. (2010) estudou a produção de biodiesel a partir de óleo de algodão pela rota metálica utilizando NaOH como catalisador, avaliando a razão molar metanol / óleo na faixa compreendida entre (3:1 e 15:1) e a quantidade de NaOH entre (0,3% e 0,9%). Ele concluiu que o rendimento máximo pode ser obtido com razão molar metanol / óleo de 6:1, temperatura de 60 °C, e 0,3% em massa NaOH num tempo de reação de 1 h .

Lubes et al (2009) analisaram a produção de biodiesel a partir de dendê pela rota metálica e NaOH como catalisador. O melhor resultado foi uma conversão de 95% em ésteres obtidos com razão molar metanol / óleo de 6:1, 1% em massa de NaOH, temperatura 60 °C e tempo de 1 h.

Phan et al. (2008) estudou a produção de biodiesel a partir de OGR e KOH com catalisador. O melhor resultado obtido foi uma conversão entre 90% em ésteres obtidos com razão molar metanol / óleo entre 08:01, temperaturas de 50 ° C e 0,75% em massa de KOH.

2.12.3 Efeito do teor de água e os ácidos graxos livres

O teor de água dos reagentes e os ácidos graxos livres desempenham um papel vital na reação de transesterificação, devido à presença de água e ácidos graxos livres que consomem catalisador e causam formação de sabão. Segundo Banerjee e Chakraborty (2009) e Balat et al. (2010), esse sabão produzido também aumenta a viscosidade da mistura de reação, ajudando à formação do gel, tornando a separação do glicerol a partir de éster difícil.

Diferentes testes realizados por Mendow et al. (2012) verificaram uma perda de rendimento devido à formação de sabões. Esses sabões foram concentrados, principalmente, na fase da glicerina e em menor extensão, na água de lavagem por consequência do teor de água presentes nos reagentes.

Existe uma queda significativa na conversão de ésteres, quando a quantidade de ácidos graxos livres é superior a 2%, ao mesmo tempo uma pequena quantidade de água superior a 0.1% na reação transesterificação pode diminuir a conversão de éster de óleos vegetais (ENCINAR et al., 2007).

Na transesterificação com catalise ácida ou alcalina, o índice de acides e a umidade no OGR deve ser minimizada para não apresentar problemas na separação dos produtos puros, de modo que a presença de água na mistura da reação é prejudicial para a taxa de conversão de ésteres (DEAN et al., 2012).

2.12.4 Efeito da Temperatura

a reação de transesterificação pode ser realizada a temperatura ambiente, mas temperaturas elevadas permitem rendimentos superiores em menores tempos. É conhecido que a transesterificação tem melhor eficiência quando a temperatura da reação é próxima à temperatura de ebulição do álcool (YAAKOB et al., 2013). Porém, é necessário avaliar se o gasto com a energia necessária para o aquecimento não excede os ganhos com a economia de tempo. Experimentos feitos por Encinar et al. (2007) relatam como a porcentagem de ésteres obtidos na transesterificação de OGR com rota etílica é diretamente proporcional ao aumento da temperatura da reação. Testes realizados a 78 °C, 65 °C e 35 °C obtiveram ésteres de 56%, 55,6% e 51,6% em peso, respectivamente. O que pode provar que um aumento excessivo na temperatura da reação não varia muito acima de 65°C. Segundo Meng, Chen e Wang (2008) a melhor faixa de temperatura para obter o maior rendimento de biodiesel é a faixa compreendida entre 50 °C e 70 °C. Yin x. et al., (2012) comprovaram que a temperatura ótima para a reação transesterificação estava compreendida na faixa de 60 °C a 65 °C, faixa na qual obtiveram a melhor conversão de ésteres.

Outro dado importante é que as temperaturas acima de 60 °C devem ser evitadas porque eles tendem a acelerar a saponificação dos glicéricos se estiver sendo usado um catalisador alcalino como no estudo desta dissertação.

Segundo Mendow et al. (2011), a temperatura ideal para a transesterificação de sebo bovino e óleo de girassol é 55 °C, em temperaturas inferiores a esse valor, a taxa de reação é menor e foi observado que, em temperaturas superiores a 55 °C, a velocidade da reação diminui devido a um aumento da pressão parcial do etanol, que faz diminuir a sua concentração, dificultando a reação. Esses resultados também demonstraram que temperaturas superiores a 55 °C estimulam a saponificação, causando uma diminuição na concentração de catalisador e menor conversão final.

2.12.5 Efeito da purificação

O processo de purificação do biodiesel é composto por duas etapas, a primeira etapa, é realizada uma lavagem com água ácida, os ácidos comumente utilizados são clorídrico,

fosfórico, sulfúrico ou ácido cítrico esta etapa é realizada para neutralizar o excesso de catalisador que está disperso no biodiesel. Na segunda etapa é realizada uma lavagem com água neutra para eliminar o excesso de ácido na fase de biodiesel (MENDOW et al., 2012).

Existem outros tipos de lavagem chamados lavagem a seco, os quais utilizam resinas de troca iônica ou pós de silicato de magnésio para adsorver as impurezas, neste tipo de lavagem o álcool tem que ser removido por meio de evaporação (BERRIOS et al. 2008). Reações indesejadas que podem ocorrer, como a reação de saponificação, altamente indesejável, pois consome catalisador e provoca problemas de separação de fases e formação de emulsão durante a purificação. O sabão excessivo dos produtos pode reduzir drasticamente os ésteres, já que, inibem o posterior processo de purificação do biodiesel, incluindo a separação de glicerol e lavagem com água (NAG, 2008). Além disso, nos métodos de purificação convencionais, os ácidos graxos livres formados nos processos de purificação são solúveis na fase rica em biodiesel, aumentando a sua acidez (MENDOW et al., 2012).

Diferentes testes realizados por Mendow et al. (2012), demonstraram que uma Lavagem neutra como um primeiro passo mostrou o melhor desempenho. Os autores realizaram duas etapas de lavagens consecutivas, a primeira etapa com água neutra (10% em massa em relação à fase de biodiesel), A segunda etapa, Segunda, água saturado com CO₂ (30% em massa em relação à fase de biodiesel) Este procedimento permitiu remover os sabões sem formação de ácidos graxos livres. Deste modo, utilizando a primeira lavagem com água neutra, os valores de ácido da biodiesel foi inferior ao valor máximo estipulado pela norma. (0,5 mg de KOH / g).

2.13 ANÁLISES DA AVALIAÇÃO DA INCERTEZA

Neste trabalho são apresentados os principais conceitos usados na determinação e avaliação da incerteza de medição, explicando a sua importância para um melhor entendimento do processo de cálculo sugerido.

Nas últimas décadas, a crescente concorrência industrial tem direcionado novos desafios em todos os ramos da engenharia. As indústrias do setor de manufatura buscam cada vez mais exercer esforços para garantir a sua competitividade. Quando se publica um resultado de

medição é preciso dar alguma indicação quantitativa da qualidade do resultado, de forma que aqueles que o utilizam possam avaliar sua confiabilidade. Sem essa importante indicação, todo resultado de medição não pode ser comparado, seja entre eles mesmos ou com valores de referência fornecidos numa especificação ou numa norma. É, portanto, necessário que exista um procedimento que seja de pronta aplicação, fácil compreensão para caracterizar a qualidade de um resultado de uma medição, avaliar e expressar sua incerteza (INCERPI, 2008; MARICATO et al., 2010; ALBERTAZZI; SOUSA, 2012). O objetivo da análise da incerteza da medição neste trabalho é avaliar a incerteza na medição realizada na caracterização do biodiesel produzido no laboratório de energia e gás da escola politécnica.

2.13.1 Mensurando

De acordo com o VIM, mensurando é a grandeza específica submetida à medição no que se refere a este trabalho. O mensurando é o objeto que deverá ser medido a fim de se verificar a sua conformidade com as especificações de qualidade.

2.13.2 Resultado de uma Medição (RM)

Segundo o Vocabulário internacional de metrologia (VIM), o resultado de uma medição é o valor atribuído ao objeto que está sendo medido. De uma forma geral, é uma aproximação ou estimativa do valor da quantidade específica que pode ser medida. Esse valor só estará completo quando ele contiver tanto o valor atribuído ao mensurando quanto a incerteza de medição associada a esse valor (INMETRO, 2003).

2.13.3 Incerteza de Medição

Segundo o VIM, incerteza (de medição) é o parâmetro associado ao resultado de uma medição, que caracteriza a dispersão de valores que podem ser razoavelmente atribuídas ao mensurado. De uma forma geral, a incerteza de medição é o resultado quantitativo que permite avaliar a confiabilidade do resultado de uma medição. A incerteza, portanto, está associada ao resultado da medição e não corresponde ao erro aleatório do sistema de medição. É preciso ter cuidado para não confundir a incerteza do resultado de uma medição com o erro, pois não representam o mesmo conceito e possuem princípios diferentes.

Em geral, uma medição tem imperfeições que dão origem a um erro no resultado da medição. O erro é o resultado de uma medição menos o valor verdadeiro do mensurado, é uma estimativa do valor das medições. Nesse caso, a correção pode ser realizada. Por outra parte, a incerteza de medição é o resultado quantitativo que permite avaliar a confiabilidade do resultado e a sua correção não pode ser realizada.

De uma forma simplificada, “o biodiesel é um combustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão, que pode substituir parcial ou totalmente o óleo diesel de origem fóssil”, seu método de produção mais utilizado é a transesterificação de óleos vegetais e constitui um método eficiente para produzir um combustível com propriedades que são similares ao combustível diesel. O etanol é o álcool mais sustentável para produzir biodiesel, sua utilização na produção contribuiria não só a diminuir as remoções de gases efeito estufa, também aumentaria o desenvolvimento da economia no Brasil e do mundo inteiro, devido a sua condição renovável. É preciso aperfeiçoar o processo de produção de biodiesel pela rota etílica, para isso é necessário conhecer e melhorar os processos de produção, as tecnologias, otimizar os parâmetros mínimos de operação, tudo isso com o objetivo de aumentar a eficiência energética, ajudando, assim, a que o biodiesel se torne sustentável.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

O sucesso da reação de transesterificação no processo de produção de biodiesel é influenciado pela preparação da matériaprima e pelas propriedades físico-químicas do óleo. Tais fatores podem ser controlados ou quantificados como: remoção de sólidos suspensos, análise do índice de acidez do óleo, remoção da umidade, preparação do catalisador (HAAS, 2006). Partindo disso, foram realizados testes de biodiesel no Laboratório de Energia e Gás (LEN), localizado na Universidade Federal da Bahia, na Escola Politécnica para padronizar o processo de produção.

O OGR foi coletado na cidade de Salvador em diferentes lanchonetes, hotéis e restaurantes. As amostras de óleo residual foram coletadas na mesma data e todas elas apresentaram partículas em suspensão. Foi obtida uma amostra única, que foi submetida a um pré-tratamento, para adequar o óleo coletado às condições de trabalho para fins de padronização, purificação e desenvolvimento dos processos de produção de ésteres.

O processo experimental deste projeto foi dividido em três etapas:

- A primeira dela foi a etapa de contextualização e elaboração da revisão da literatura;
- A segunda foi a fase de laboratório, onde se desenhou toda a etapa produtiva de elaboração de biodiesel;
- A terceira etapa foi a caracterização do biodiesel e avaliação da incerteza na medição.

A Figura 13 mostra as etapas do laboratório que consistem na realização de vários experimentos de produção de biodiesel, conforme o planejamento experimental. O objetivo é identificar quais são as melhores condições operacionais na transesterificação a partir de OGR pela rota etílica utilizando NaOH como catalisador.

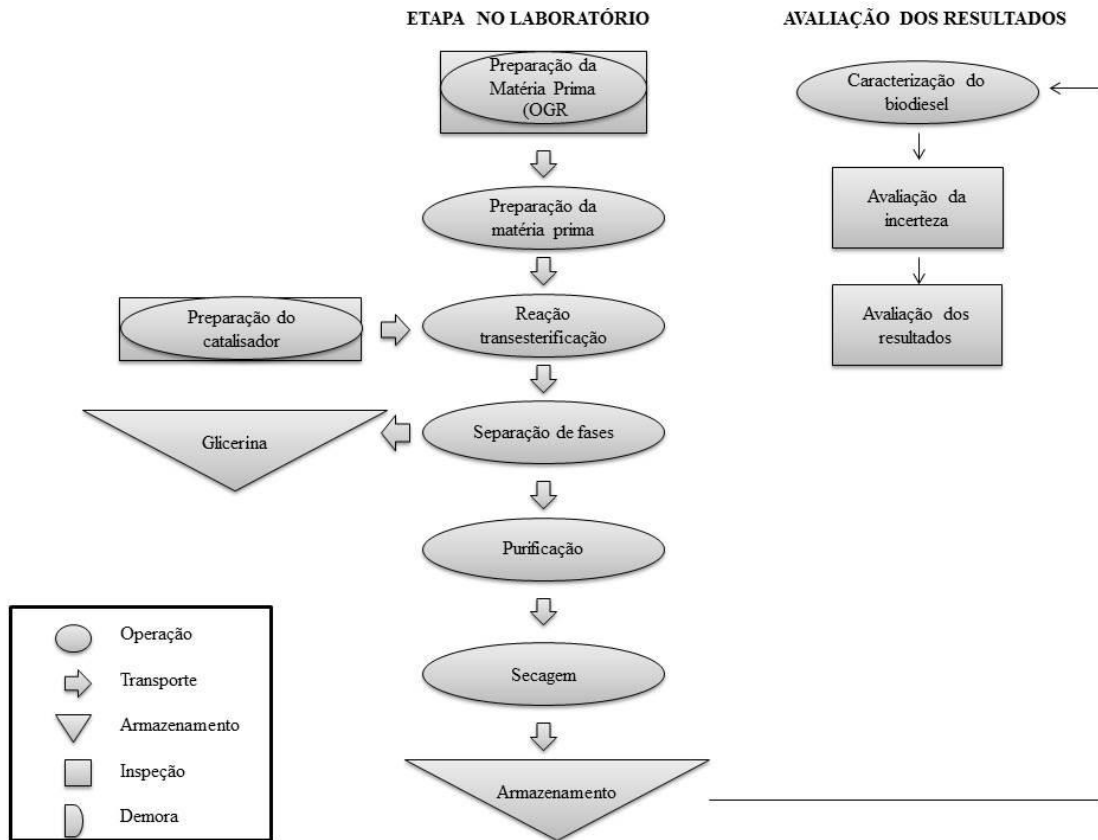


Figura 13 - Diagrama de fluxo de processo do processo experimental

Na preparação do OGR, o óleo coletado passa por um processo de pré-tratamento no qual são retiradas todas as impurezas, para isso, ele passa por um processo de filtragem e logo é aquecido para retirar sua umidade. Na preparação do catalisador é pesada uma quantidade de álcool e de hidróxido de potássio, conforme o planejamento experimental. Em seguida, eles são misturados a uma agitação constante até a completa dissolução do NaOH no álcool, formando o alcoolato. A etapa seguinte é processo da reação de transesterificação que consiste em misturar o alcoolato e o OGR, (previamente pré-tratado) num reator, a uma temperatura constante, conforme o planejamento experimental e a uma agitação de 600 RPM por um tempo de duas horas.

Na separação de fases, a mistura reacional é levada até um funil de decantação no qual a glicerina, por ação de gravidade, é concentrada na parte inferior do funil e a outra parte da mistura reacional rica em ésteres é concentrada na parte de cima. A seguinte etapa é a separação de fases, no qual a glicerina é depositada num *becker* e logo é pesada pra identificar sua massa. No processo da lavagem, o biodiesel passa por um processo sucessivo de fluxo contínuo e uniforme com água para sua purificação. Uma vez purificado, a etapa seguinte é a

secagem. Nessa etapa, o biodiesel é transferido para um *Becker* e logo é aquecido a uma temperatura de 100 °C para retirada da umidade, por um período de 60 minutos.

Posteriormente, o biodiesel é armazenado. Já na etapa de avaliação dos resultados o biodiesel foi caracterizado, conforme as especificações de qualidade da (ANP, 2012). Os parâmetros analisados foram o teor de água, massa específica, índice de acidez, viscosidade cinemática, ponto de fulgor, ponto de entupimento e corrosividade ao cobre. Uma vez analisados esses parâmetros, o seguinte passo foi fazer uma análise de avaliação da incerteza nas medições realizadas, o qual permitiria dar indicação quantitativa da qualidade do resultado, para que possam ser comparados com as especificações da ANP.

3.1 MATERIAIS

3.1.1 Reagentes

Para a realização desse experimento foram utilizados OGR coletado de diferentes estabelecimentos da cidade do Salvador – Bahia, o álcool etílico anidro 99,8 % foi fornecido pela Synth®, NaOH 99%, e ácido fosfórico 85% (Utilizado na lavagem), ambos fornecidos pela Vetec®.

O grau de pureza do álcool etílico utilizado (99,8%) foi escolhido em razão da disponibilidade desse reagente em quantidade satisfatória no Laboratório de Energia e Gás (LEN).

3.2 Condições operacionais da reação

A reação de transesterificação etílica do OGR foi analisada com um planejamento experimental 2³, em triplicata no ponto central, avaliando o efeito da reação molar e temperatura da reação. O planejamento de experimento foi desenvolvido no programa *Minitab*®, versão 15. Foram utilizadas razões mássicas etanol / óleo entre 30% e 50%, temperaturas entre 60 °C e 75 °C conforme a Tabela 5. Os experimentos foram realizados à pressão atmosférica sob agitação 600 rpm. A quantidade do catalisador foi de 0,5% NaOH em relação da massa do óleo e o tempo de reação de 2h mantidos constantes em todos os experimentos. Os parâmetros anteriores (agitação quantidade do catalisador e tempo da

reação) adaptados neste trabalho, tomou como referencia publicações originadas no LEN da Universidade Federal da Bahia (GOMES, 2010a).

Tabela 5 - Planejamento de experimentos

Ensaio	Razão Mássica De Álcool	Temperatura De
1	30	60
2	50	60
3	50	75
4	50	75
5	40	67,5
6	30	75
7	30	75
8	30	60
9	40	67,5
10	50	60
11	40	67,5

3.3 PRODUÇÃO DE BIODIESEL EM LABORATÓRIO A PARTIR DE OGR ETANOL E NAOH

O primeiro passo na produção de biodiesel, a partir de OGR pela rota etílica, foi o pré-tratamento do OGR. A Figura 14 mostra o diagrama de fluxo de processo do pré-tratamento do OGR, antes da sua transformação em biodiesel na etapa do laboratório. O primeiro passo no pré-tratamento é a secagem, realizada para retirada da umidade devido a sua interferência na reação. O passo seguinte é a filtragem, esta é realizada com objetivo de retirar as partículas de alimento que se encontram suspensas no OGR, partículas que são resíduos resultados da cocção de alimentos. As partículas filtradas são descartadas e uma vez filtrado o OGR é armazenado, visando a sua transformação em biodiesel.

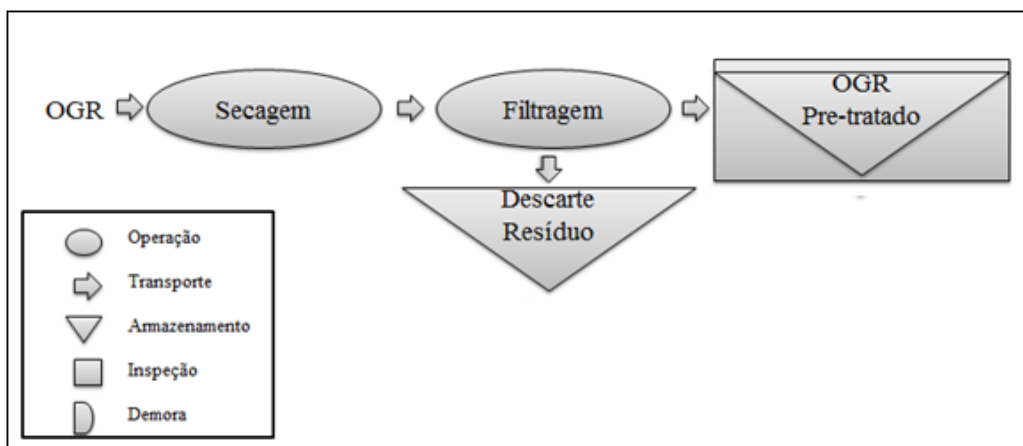


Figura 14 - Diagrama processo de Pré-Tratamento de OGR no Laboratório

Foram aquecidos 250g do OGR em um *becker* com capacidade de 600 ml, a 110 °C com um agitador magnético com agitação de 600 rpm, durante 2h para retirar a umidade como recomendado por CHRISTOFF, 2007; ATADASHI et al., 2012 conforme na Figura 15. O conteúdo de água e de ácidos graxos livres tem uma influência negativa sobre a reação de transesterificação (MENDOW et al., 2011; AMIN TALEBIAN-KIAKALAEH et al., 2013; ATADASHI et al., 2012).



Figura 15 - Aquecimento do OGR

Simultaneamente foi preparado o alcoolato misturando catalisador e o álcool. Para isto pesou-se o etanol conforme o planejamento experimental junto com 1,25 g de NaOH (0,5% em relação da massa do óleo), em um *Becker*. O catalisador (NaOH) foi dissolvido no etanol mediante agitação magnética, formando o etóxido de sódio.

Foi utilizado um reator de vidro com capacidade de 1L equipado com uma fita de aquecimento elétrica e uma serpentina para resfriamento, um controlador de temperatura PID, marca Novus, modelo 1100 e um agitador mecânico, marca RW IKA 20, com tacômetro integrado para medida de rotação, conforme a Figura 16. Para produzir biodiesel no reator, primeiramente transfere-se para o reator de vidro 250g de OGR previamente pré-tratado e seco. O segundo passo é abrir as duas chaves de entrada e saída da água que alimentam o reator para regular a temperatura, o terceiro passo é ligar os interruptores do controlador da temperatura e o agitador mecânico, previamente configurados à temperatura desejada e uma agitação de 600 rpm. Uma vez que a temperatura do óleo consegue chegar à temperatura desejada, é adicionado o alcoolato previamente preparado. Nesse momento, é realizado um seguimento do tempo da reação, fixado em 2 h. Ao final da reação, a mistura é transferida para um funil de decantação, visando à separação de fases.



Figura 16 - Reator de vidro e controlador de temperatura PID marca Novus modelo 1100

Após os 15 minutos da transferência da mistura para o funil, foi possível visualizar duas fases bem distintas: uma fase menos densa e mais clara rica em etil-ésteres de ácidos graxos e uma fase mais densa e mais escura que é a glicerina. Para conseguir uma melhor decantação, a mistura ficou um tempo de em repouso, a fim de conseguir a separação das fases da mistura, conforme a Figura 17.

Uma vez separada, a glicerina, co-produto da reação de transesterificação, foi transferida para um *becker* de 250 ml para realizar a medição da sua massa na balança semianalítica.



Figura 17 - Mistura biodiesel/glicerina em repouso, visando à separação de fases. Fase clara: biodiesel; fase escura glicerina bruta.

Posteriormente, a purificação foi realizada por um processo consecutivo de lavagens num funil de decantação. Foi utilizada água levemente ácida 5%, a temperatura ambiente com a finalidade de remover o excesso de catalisador. O processo se repetiu até a água sair com pH 5. A água foi ajustada para pH para 5 por meio de adição de gotas de uma solução de ácido fosfórico (0,1M), com agitação. O pH é medido por meio de um condutivímetro e o valor aceito para a medida do pH é entre 4,9 a 5,1. Após esta etapa, a lavagem continua com água destilada para completar a remoção dos contaminantes, excesso de álcool e sabão formado durante a reação de transesterificação. Este procedimento foi repetido seguido do monitoramento do pH da água de saída que deve ficar em torno de 7. A razão molar da água ácida foi de 1:0,5 e de 1:1 para a água destilada. A dificuldade de separação das fases nesta etapa está associada à formação de emulsões associada à presença de catalisador, ácidos graxos, sais e glicerina. Esta metodologia de purificação tomou como referência publicações originadas no LEN da Universidade Federal da Bahia (GOMES, 2010b).



Figura 18 - Lavagem do biodiesel

Alternativamente foi utilizada uma segunda metodologia de lavagem aplicada para os experimentos 6 e 7 conforme o planejamento experimental, já que, a purificação destes experimentos com a metodologia (1) não obtiveram resultados satisfatórios, isto devido à formação de emulsão e saponificação, que interferiu no processo de purificação, ao ponto de ter uma perda total do biodiesel. É por isto que alternativamente foi utilizada a metodologia (2) na purificação destes experimentos. A purificação foi efetuada num funil de decantação, e foi realizada mediante três lavagens consecutivas a primeira com água destilada a 50 °C. A segunda lavagem foi realizada com uma solução de H_3PO_4 0,5 %, também a 50 °C e as demais com água destilada pH neutro a 50 °C Este procedimento foi repetido seguido do monitoramento do pH da água de saída que deve ficar em torno de 7. A razão molar foi de 1:1 em relação ao biodiesel em todas as etapas desta metodologia. Para a composição desta metodologia de lavagem foram adaptados dados de trabalhos anteriores de Batista, (2010). O tempo de interação das águas com o biodiesel foi de 15 minutos para as duas metodologias.

Completada a etapa de lavagem, o biodiesel foi colocado em repouso em um funil de decantação por 20 minutos, a fim de promover a completa separação das fases. Após esse tempo, transferiu-se o biodiesel para um *Becker* de 600 ml, acoplado a um agitador

Magnético, com a temperatura mantida constante, a 100 °C, permanecendo durante r 1 h, para remoção do álcool e/ou água ainda presente, conforme a Figura 19.



Figura 19 - secagem do biodiesel

Em seguida, o biodiesel, em temperatura ambiente, foi pesado e armazenado, conforme a Figura 20.



Figura 20 - Armazenamento do biodiesel

Na Figura 21 é descrito o diagrama de fluxo de processo das principais etapas de fabricação do biodiesel produzido no laboratório. As principais etapas são: preparação da matéria prima, preparação do catalisador, reação transesterificação, recuperação do álcool e do glicerol,

separação de fases, purificação, secagem e armazenamento. Nesta experiência não foi realizada a recuperação do álcool.

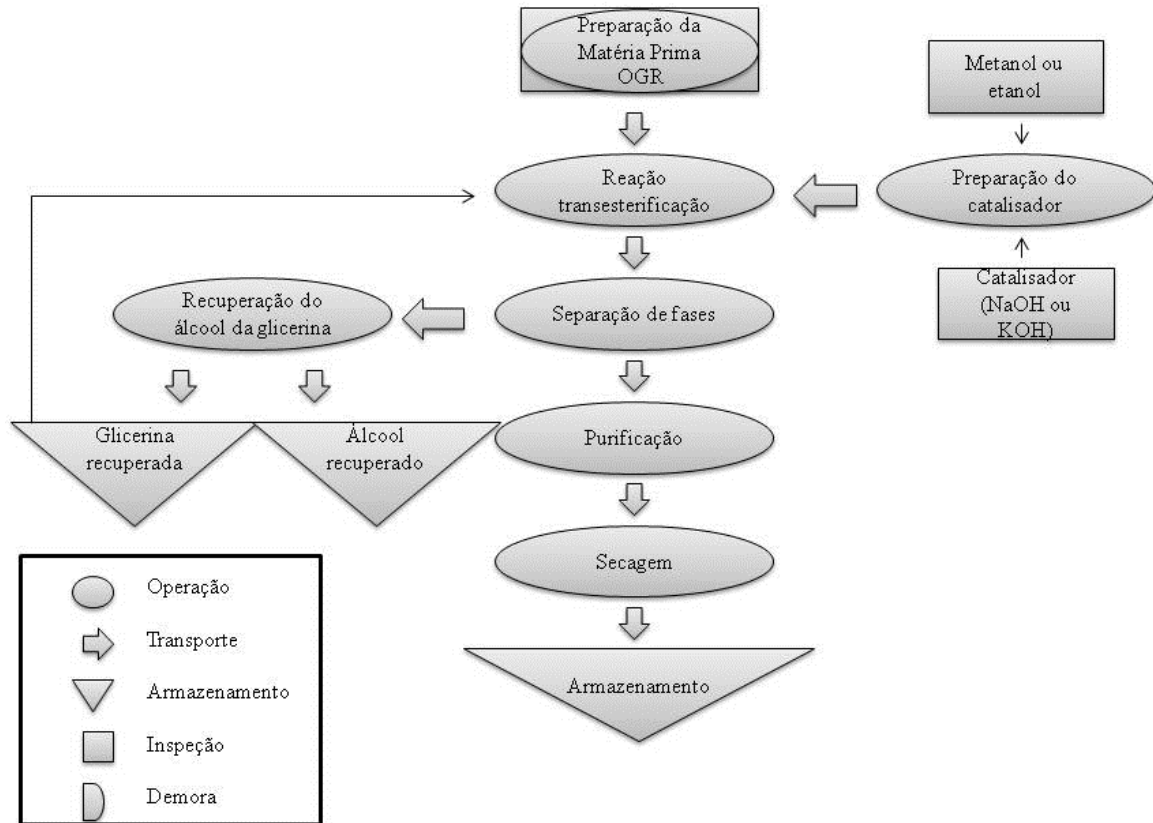


Figura 21 - Fluxograma de Processo De Produção de Biodiesel

3.4 EQUIPAMENTOS DA METODOLOGIA DE CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL OBTIDO NO LABORATÓRIO

Para a caracterização do biodiesel obtido em laboratório, a partir da transesterificação etílica do OGR, com catálise básica, se realizaram diferentes ensaios químicos e físico-químicos, tais como massa específica, ponto de fulgor, viscosidade cinemática, índice de acidez, teor de água, corrosividade ao cobre, ponto de entupimento. Os resultados obtidos foram comparados com os valores da resolução ANP N° 14, de 11.5.2012 - DOU 18.5.2012.

Caraterística	Método	Título	Equipamento
Massa específica 20°C, kg/m ³	ASTM D 4052;1298	<i>Density, relative density (specific gravity) or API gravity of crude petroleum and liquid petroleum products by hydrometer</i>	Densímetro digital ANTON PAAR, mod. DMA 35N
Ponto de Fulgor, °C	ASTM D 93	<i>Flash point by Pensky-Martens closed cup tester</i>	Analisador do ponto do fulgor marca <i>Flash Point</i> teste modelo HFP 339
Viscosidade Cinemática a 40 °C, mm ² /s	ASTM D 445	<i>Kinematic viscosity of transparent and opaque liquids (and calculation of dynamic viscosity)</i>	Viscosímetro capilar marca <i>Shortt</i> modelo CT 52
Índice de Acidez, mg KOH/g	ASTM D 664	<i>Acid number of petroleum products by potentiometric titration</i>	Manual
Teor de água mg/kg	ASTM D 6304	<i>Determination of water in petroleum products, lubricating oils, and additives by coulometric Karl Fisher titration</i>	Titulador colométrico Marca metrohm modelo 831 Kf coulométrico
Corrosividade ao cobre	ASTM D 130	<i>Corrosiveness to copper from petroleum products by copper strip test</i>	Analisador de corrosividade ao cobre marca Petrotest
Ponto de entupimento	ASTM D 6371	<i>Cold filter plugging point of Diesel and heating fuels</i>	Analisador do ponto de entupimento marca iSL, modelo EPP 5GS

Quadro 3 - Relação de características, método e equipamentos de análise para caracterização e produção de biodiesel produzido no laboratório.

A quantificação dos ésteres etílicos produzidos foi determinada por cromatografia a gás, para isso utilizou-se um cromatógrafo a gás.

3.4.1 Teor de água

O teor de água foi determinado por um Titulador colométrico, Marca *metrohm*®, modelo 831 *Kf*. Inicialmente, quantificou-se a massa entre 0,057g e 0,075g de uma amostra do biodiesel depositando-a no titulador. Uma vez com a cifra certa da massa, digitou-se o valor no teclado do titulador (Aperta-se o botão enter, digita-se o número Aperta-se o botão enter), logo se espera que o titulador realize a medição e mostre a curva de umidade contra o tempo.

3.4.2 Índice de acidez

Para a quantificação do índice de acidez, inicialmente pesaram-se 2g da amostra num recipiente *Erlenmeyer* de 125 ml, as amostras devem estar bem homogêneas e completamente líquidas. O segundo passo foi adicionar 25 ml de solução de éter-álcool (2:1) neutra, seguido de duas gotas do indicador fenolftaleína. O terceiro passo foi Titular com solução de hidróxido de sódio 0,1 N até o aparecimento da coloração rosa, a qual deverá persistir por 30 segundos. Uma vez observado e identificado o volume utilizado na solução de hidróxido de sódio, se procede a realizar o cálculo do índice de acidez. A equação utilizada e os cálculos pertinentes para quantificação dessa característica estão descritas no item 3.7.2

3.4.3 Viscosidade

Para quantificação da viscosidade cinemática, utilizou-se um viscosímetro capilar marca *Shortt*®, modelo *CT 52*, o capilar utilizado foi de número 100. Inicialmente, configura-se o viscosímetro a uma temperatura de 40°C. Uma vez que o aparelho atendeu a temperatura desejada, colocou-se uma amostra de 10 ml do biodiesel no bulbo inferior do capilar, da amostra deixando-a submerso no banho durante 20 minutos para equilibrar a temperatura. Transcorrido esse tempo, a amostra foi sugada do reservatório inferior do viscosímetro com uma bombinha até ultrapassar a linha superior do bulbo. O tempo que a amostra demora em percorrer a distância entre a linha superior e inferior do bulbo é cronometrado para estimar a viscosidade da amostra. A equação utilizada e os cálculos pertinentes para quantificação dessa característica estão descritas no item 3.7.3

3.4.4 Massa específica

A massa específica foi determinada no Densímetro digital *ANTON PAAR®*, modelo DMA 35N. Inicialmente, foi efetuado o procedimento de lavagem do capilar do Densímetro digital, aspirando uma solução de éter-etílico (98% de pureza), e em seguida a amostra do éter-etílico foi descartada. O procedimento foi repetido três vezes para logo ser realizada a leitura da densidade da amostra a 20° C.

3.4.5 Ponto de Fulgor

A quantificação do ponto de fulgor foi realizada por um analisador do ponto do fulgor marca *Flash Point teste®*, modelo *HFP 339*. Inicialmente, colocou-se uma amostra de 70 ml de biodiesel no copo do recipiente. O segundo passo foi ligar o agitador, o termômetro, o *sensor flash* e o braço da janela do analisador. O terceiro passo foi escrever o nome da amostra no painel de controle do analisador, confirmar a norma da análise do ponto do fulgor e a temperatura de análise na qual vai trabalhar o aparelho (179 °C) em seguida Aperta-se star, o passo seguinte foi esperar o resultado da análise.

3.4.6 Corrosividade ao Cobre

A análise de corrosividade ao cobre foi realizada por um analisador de corrosividade ao cobre marca *Petrotest®*. Uma vez ligado, o aparelho, o primeiro passo foi configurar a temperatura do funcionamento (50 °C). Assim que o aparelho estiver na temperatura desejada o segundo passo é adicionar uma barra de cobre dentro do tubo de ensaio é adicionando uma amostra de 30 ml de biodiesel. O terceiro passo é introduzir o tubo de ensaio num cilindro de aço inox no analisador de corrosividade, o qual contém uma capacidade de análise de seis amostras ao mesmo tempo. A análise foi conduzida por um tempo de 3 h. Após o banho térmico o quarto passo foi retirar o cilindro do analisador, seguido de retirar o tubo de ensaio do cilindro de aço inox e, por sua vez, o biodiesel do tubo de ensaio para terminar com uma leitura da barra de cobre com o padrão de comparação.

3.4.7 Ponto de Entupimento

A identificação do ponto de entupimento foi realizada num analisador do ponto de entupimento marca iSL®, modelo EPP 5GS. Uma vez ligado o aparelho, o primeiro passo é ingressar no painel de controle o nome da amostra e o nome do operador que faz a análise. O segundo passo é colocar uma amostra de 45 ml numa proveta de vidro e, por sua vez, adaptá-la ao suporte do aparelho. O terceiro e último passo é adaptar o suporte do aparelho com a amostra no equipamento do analisador. O tempo da análise varia com cada amostra.

3.4.8 Análise dos glicerídeos Por Cromatografia Gasosa

As análises para determinação dos glicerídeos foram realizadas num cromatografo a gás, marca *variam*, modelo 3800, equipado com coluna capilar *vf-5ht ultimetal*, de 15 metros de comprimento x 0,32 mm. O gás de arraste é o hélio, com uma vazão de 3,5 ml /min. As temperaturas do forno, injetor e o detector são de 50 °C, 100°C e 380 °C respectivamente. Cada análise teve uma duração de 32 minutos. O procedimento consistiu em pesar uma amostra de 0,1 g de biodiesel num balão volumétrico, logo foram adicionados 100 µL de butanotriol, 100 µL tricaprina e 120 µL de MSTFA, para logo deixar a mistura em repouso por 18 minutos. Transcorrido esse tempo, foi adicionado 8 ml de heptano e a mistura foi agitada por 1 minuto para logo ser injetada uma amostra de 1 µL no cromatografo. A análise por cromatografia a gás foi realizada no laboratório de química da Universidade de Salvador (UNIFACS)

3.5 AVALIAÇÕES DE INCERTEZA

A incerteza de medição consiste em um parâmetro associado ao resultado de uma medição, seja ela uma calibração ou um ensaio que caracteriza a dispersão dos valores que podem ser atribuídos a um mesurando. A incerteza pode ser entendida como um grau de dúvida inerente ao processo de medição no qual já não é mais possível a aplicação de correções para que a mesma seja diminuída (INCERPI, 2008; MARICATO; NORONHA; FUJINO; 2010; ALBERTAZZI, SOUSA, 2012). As incertezas avaliadas neste trabalho foram determinadas pela metodologia proposta por Albertazzi e Sousa (2012), cujas fórmulas podem ser encontradas no anexo.

3.5.1 Incerteza Tipo “A” (uA)

A incerteza do tipo “A” é a incerteza calculada com base numa distribuição de probabilidade. Para a determinação deste tipo de incerteza deve-se executar uma série de repetições em iguais condições.

Quanto mais repetições da medição tiverem, mais fáceis será quantificar a incerteza na medição. Caso essa incerteza seja calculada em condições de calibração, devem ser utilizados padrões de ótima qualidade.

O procedimento para quantificar a incerteza é o seguinte:

- Executar um número "n" de medições;
- Calcular o desvio padrão das medições através da Equação 1:

$$u_A = \frac{\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}}{\sqrt{n}} \quad \text{Equação 1}$$

Onde:

u_A = é a avaliação do Tipo A da incerteza-padrão

x_i = i-ésima indicação

\bar{x} = media das “n” Indicações

n= numero de medições repetitivas efetuadas

3.5.2 Incerteza Tipo “B” (uB)

A incerteza do tipo "B" é o método de avaliação da incerteza realizado por outros meios de análise estatística exemplo:

Dados de medições anteriores, Especificações de fabricantes, Experiência na utilização e verificação do comportamento do instrumento com o Tempo, Dados fornecidos em certificados de calibração.

3.5.2.1 Incerteza declarada com fator de abrangência k

Alguns fabricantes fornecem, através dos manuais ou certificados de calibração, um valor de fator de abrangência, que é baseado na probabilidade de abrangência dos resultados Fornecidos pelo instrumento, onde para:

$k = 2$: a incerteza declarada foi estimada para uma probabilidade de abrangência de 95%, com infinitos graus de liberdade e admitindo PDF gaussiana;

$k = 3$: a incerteza declarada foi estimada para uma probabilidade de abrangência de 99,73%, com infinitos graus de liberdade e admitindo PDF gaussiana.

Tanto a incerteza expandida quanto o fator de abrangência são obtidos dos certificados de calibração e a partir destes dois valores pode-se determinar o valor da incerteza padrão (incerteza do tipo "B"), pois basta dividir o resultado da incerteza expandida pelo fator de abrangência.

3.5.2.2 Incerteza declarada com nível de confiança (p) informado

Conhecendo-se o nível de confiança, pode-se calcular a incerteza do tipo B dividindo o valor encontrado pelo t de *Student* correspondente. Existe um valor de t de *Student* para cada nível de confiança e número de amostras desejado, uma vez que a distribuição de *Student* considera o número de amostras e se equivale a uma distribuição Normal, que considera o comportamento da população.

3.5.2.3 Incerteza devido à resolução de um instrumento digital

Em alguns casos, é necessário utilizar o valor da resolução do instrumento (R) e calcular a Incerteza, ela pode ser calculada pela equação 2:

$$u_{B1} = \frac{R}{2\sqrt{3}}, \quad \text{Equação (2)}$$

Onde:

U_{B1} = é uma avaliação da do Tipo B da incerteza-padrão da resolução

R= resolução do instrumento

Isto é aplicável, por exemplo, quando o instrumento tiver seu mostrador digital onde o valor mostrado pode variar devido ao truncamento numérico.

Outras fontes de incerteza estão sempre presentes, tais como, incerteza da calibração, deriva no tempo; contudo quando não há informações para avaliar cada uma das fontes de incerteza deve-se estabelecer uma incerteza que contenha a soma das fontes, nesse caso pode-se proceder utilizando a Equação 3, colocando no numerador a metade da faixa de valores que, com certeza contenha a medida, ou seja, a amplitude dos valores possíveis para a grandeza dividida por dois:

$$u_{B2} = \frac{\textit{Amplitude}}{2\sqrt{3}}, \quad \text{Equação (3)}$$

onde u_{B2} é uma avaliação do Tipo B da incerteza-padrão para as demais fontes de incerteza

3.5.4 Incerteza-padrão combinada

A incerteza combinada consiste na soma quadrática das diversas incertezas de medição apresentadas por um instrumento qualquer, ela pode ser calculada pela Equação 4:

$$u_c = \sqrt{u_A^2 + \sum_{i=1}^N u_{Bi}^2}. \quad \text{equação (4)}$$

Onde:

u_c = incerteza combinada.

u_A = Tipo A da incerteza

u_B = somatório das avaliações Tipo B da incerteza

Para se determinar a incerteza com nível de confiança maior, deve-se calcular a incerteza expandida, cujo valor estará dentro de uma confiança de 95%.

3.5.5 Incerteza Expandida (U)

Segundo VIM a Incerteza Expandida (U), pode ser definida como a grandeza que define um intervalo em torno do resultado de uma medição que pode ser esperado englobar uma grande fração da distribuição de valores que podem ser razoavelmente atribuídos ao mensurando.

Para associar um nível de confiança específico ao intervalo definido pela incerteza expandida, são necessárias suposições explícitas ou implícitas com respeito à distribuição de probabilidade caracterizada pelo resultado da medição e sua incerteza combinada. O nível de confiança que pode ser atribuído a este intervalo só pode ser conhecido na medida em que tais suposições possam ser justificadas. A incerteza expandida pode ser calculada pela Equação 5:

$$U = k \cdot u_c \quad \text{Equação (5)}$$

Onde:

U= Incerteza expandida

u_c = Incerteza combinada

k= Coeficiente *t* de student.

3.5.6 Determinação do k corrigido equação Welch-Satterthwaite

A equação Welch-Satterthwaite é usada para calcular os graus de liberdade efetivos associados à incerteza combinada

$$V_{eff} = \frac{u_c^4}{\sum_{i=1}^n \frac{u_i^4}{v_i}} \quad \text{equação 6}$$

Para as avaliações do Tipo B os graus de liberdade devem ser estabelecidos proporcionalmente à confiança que se tem das informações utilizadas para avaliar esse tipo de fonte de incerteza; geralmente v_B assume o qualificativo de pouco confiável parados inferiores a 3, razoavelmente confiável para dados iguais a 10, boa confiança para dados igual a 30 e excelente confiança para dados iguais o superiores a 100. É importante destacar que o grau efetivo de liberdade é sempre arredondado para menos.

Para o caso de incerteza tipo a os grãos de liberdades são estimado por médio da Equação 7:

$$v = n - 1, \quad \text{equação (7)}$$

Onde:

ν = graus de liberdade,

n = número de dados

Conhecido a incerteza-padrão combinada e o fator de abrangência a incerteza expandida é calculada pela Equação 5 e o resultado da medição pode ser expresso por

$$RM = \bar{I} \pm U. \quad \text{equação (8)}$$

3.5.7 Incerteza indireta

As medições indiretas são aquelas onde o valor do mensurado é calculado a partir de operações matemáticas efetuadas envolvendo duas ou mais medidas associadas às diferentes características do mensurando este tipo de medidas que são combinadas em uma medição indireta, são genericamente denominadas grandezas de entrada.

Grandezas de entrada são medidas associadas a diferentes características do mensurando que são combinadas para calcular o valor do mensurando em uma medição indireta. Quando medições não correlacionadas de diversas grandezas de entrada são combinadas por uma função matemática contínua e derivável seja ela qual for, é possível estimar a incerteza da combinação por uma expressão geral. Seja a grandeza g indiretamente determinada pela função:

$$G = f(X_1, X_2, \dots, X_n) \quad \text{equação 9}$$

Onde:

G : grandeza a ser determinada por uma medição indireta

f : função matemática contínua e derivável

X_i i -ésima entrada que está sendo combinada

A incerteza combinada da grandeza G pode ser estimada pela equação 10:

$$u(G) = \sqrt{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \frac{\partial f}{\partial X_j} \cdot \frac{\partial f}{\partial X_i} \cdot u(X_j \cdot X_i)},$$

onde, $u(G)$ é a incerteza-padrão da grandeza G e $u(X_j \cdot X_i)$ é a covariância entre as variáveis X_j e X_i .

Entretanto, se as variáveis da Equação 10, não forem correlacionadas, a incerteza será expressa por meio de

$$u(G) = \sqrt{\sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial f}{\partial X_i} \cdot u(X_i) \right)^2}, \quad (11)$$

Onde:

$u(G)$: incerteza combinada da grandeza a ser determinada por medição indireta

f : função matemática contínua e derivável que relaciona G com as grandezas de entrada

$\frac{\partial f}{\partial X_i}$: derivada parcial da função f em relação à grandeza de entrada X_n

$u(X_i)$: incerteza padrão da i -ésima grandeza de entrada que esta sendo combinada

3.5.8 Principais considerações na avaliação da IM em medição direta

As principais fontes de incerteza que podem estar presentes durante o processo de medição são:

- A incerteza da calibração do sistema de medição
- O arredondamento devido à resolução do sistema de medição (IR);
- A influência da diferença de temperatura entre a peça e a escala do sistema de medição (IT);
- A incerteza do Tipo A (u_A);
- A tendência dos sistemas de medição, que é a influência sistemática;
- A influência da força de medição;
- Diferença entre o material da peça e o do SM.

Outras fontes de incerteza podem estar presentes, mas neste trabalho será considerado que o sistema de medição está adequado ao uso, que o operador está capacitado para realizar a medição corretamente e que o mensurando não sofre modificação indevida pelo sistema de medição. Assim, as fontes de incerteza podem ser identificadas e avaliadas de forma consistente e segura.

3.6 AVALIAÇÃO DA INCERTEZA DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

3.6.1 Avaliação da incerteza da razão mássica etanol / óleo

A razão mássica utilizada foi estipulada por um planejamento de experimento desenhado no programa *Minitab*, versão 15. O planejamento foi do tipo 2ⁿ com triplicata no ponto central. As porcentagens de álcool definidas no planejamento experimental foram 30%, 40%, 50%. Essas porcentagens foram quantificadas de forma manual com uma pipeta e uma balança.

Os fatores que influenciaram diretamente na quantificação da razão mássica etanol / óleo são:

- Repetitividade na utilização da pipeta;
- Destreza do operador;
- Incerteza da calibração;
- Falta do certificado de calibração da balança.

Para avaliar a fonte de incerteza das diferentes porcentagens de álcool na reação foi considerado que os valores estão dentro da faixa de $\pm 1\%$, conforme a Tabela 6:

Tabela 6 - Incerteza na razão mássica etanol / óleo

Numeração	Faixa da incerteza/ (%)	Razão mássica/ (%)
1	29,0 a 31,0	30
2	39,0 a 41,0	40
3	49,0 a 51,0	50

A incerteza estimada para esse experimento será considerada como incerteza do tipo B, referente à amplitude dos dados. Aplicando a Equação 3, a incerteza para as diferentes porcentagens de álcool foram de:

$$u_{B2} = \frac{\text{Amplitude}}{2\sqrt{3}}, \quad (3)$$

A incerteza da amplitude para as três razão mássica u_{B1} , u_{B2} e u_{B3} foram iguais a 0,57 %. Onde u_B é uma avaliação do Tipo B da incerteza-padrão para as demais fontes de incerteza. E u_{B1} , u_{B2} , u_{B3} são as incertezas da amplitude da porcentagem do álcool a 30%; 40% e 50%, respectivamente. As incertezas dos instrumentos serão adotadas como a incerteza inserida pela resolução. Nesse caso, a resolução é de 0,1%. Então, por meio da expressão 2 a incerteza da resolução é estimada, obtendo u_{B1} , aproximadamente, 0,0288 %.

Considerando que essas duas fontes de incerteza não são correlacionadas, combinadas por meio da Equação 4. Em seguida, é usado o valor dos graus efetivos de liberdade (v_{ef}), para determinar o valor do fator de abrangência (k). Por fim, com o uso das Equações 5 e 6 é estimada a incerteza expandida U_{PA} para as três porcentagens de álcool U_{PA1} , U_{PA2} e U_{PA3} , as quais foram de 1,3604%. Em que a incerteza expandida foi determinada por $U = k \cdot u_c$ e U Determinado por $u_c = 0,5780\%$ (uma incerteza padrão combinada) e $k = 2,35$ (um fator de abrangência) baseado na distribuição t, para $v_{ef} = 3$ graus de liberdade. U define um intervalo estimado para ter uma probabilidade de abrangência de 90%.

3.6.2 Avaliação da incerteza da Temperatura da reação

As temperaturas das reações foram 65°, 67,5°C, 75°C. Esses dados foram inseridos em um controlador de temperatura PID, marca Novus, modelo 1100 do reator. Os fatores que influenciam diretamente na temperatura da reação são:

- Repetitividade na utilização do controlador de temperatura;
- Incerteza da calibração;
- Falta do certificado de calibração.

Para avaliar a fonte de incerteza das diferentes temperaturas de reação foi considerado que os valores estão dentro da faixa de $\pm 2^\circ \text{C}$, conforme a Tabela 7:

Tabela 7 - Incerteza da medição da temperatura de reação.

Numeração	Temperatura da reação/ (°C)	Faixa da incerteza/ (°C)
1	60,0	58 a 62
2	67,5	65,5 a 69,5
3	75,0	73 a 77

Aplicando a equação (3) a incerteza da amplitude para as três temperaturas de reação u_{t1} , u_{t2} e u_{t3} foi igual a 1,3587 °C .

Em que, u_t é a incerteza da amplitude da temperatura da reação; E u_{t1} , u_{t2} , u_{t3} são as incertezas da amplitude da temperatura em 60,0 °C; 67,5 °C; 75,0 °C.

As incertezas dos instrumentos serão adotadas como a incerteza inserida pela resolução. No caso do controlador de temperatura usado nessa análise, a resolução é de 0,01°C. Então, por meio da expressão 2 a incerteza da resolução é estimada, obtendo u_{B1} , aproximadamente, 0,002° C.

Considerando que essas duas fontes de incerteza não são correlacionadas, combinadas por meio da Equação 4. Em seguida, é usado o valor dos graus efetivos de liberdade (v_{ef}) para determinar o valor do fator de abrangência (k). Por fim, com o uso das Equações 5 e 6 é estimada a incerteza expandida das diferentes temperaturas de reação U_{TR1} , U_{TR2} U_{TR3} , as quais foram de 1,35° C. Assim, a incerteza expandida é determinada por $U = k.u_c$ e U determinado por $u_c = 0,5773°$ C (uma incerteza padrão combinada) e $k = 2,35$ (um fator de abrangência) baseado na distribuição t, para $v_{ef} = 3$ graus de liberdade. U define um intervalo estimado para ter uma probabilidade de abrangência de 90%.

3.6.3 Avaliação da incerteza da conversão dos ésteres

A porcentagem de conversão de ésteres foi estimada pela integração dos dados do cromatograma feito por um cromatógrafo a gás Varian CP-3800.

Os fatores que influenciam diretamente na quantificação da porcentagem de conversão de ésteres são:

- Repetitividade na utilização do computador do cromatógrafo.
- Repetitividade na utilização do cromatógrafo.
- Incerteza da calibração dos aparelhos (computador e cromatógrafo).
- Falta do certificado de calibração dos aparelhos.

A Figura 22 mostra cinco combinações de experimentos que variam a sua razão mássica e temperatura, se repetem em duplicata com exceção do ponto central que se repete em triplicata para conformar onze experimentos no total, que geraram onze conversões de ésteres diferentes.

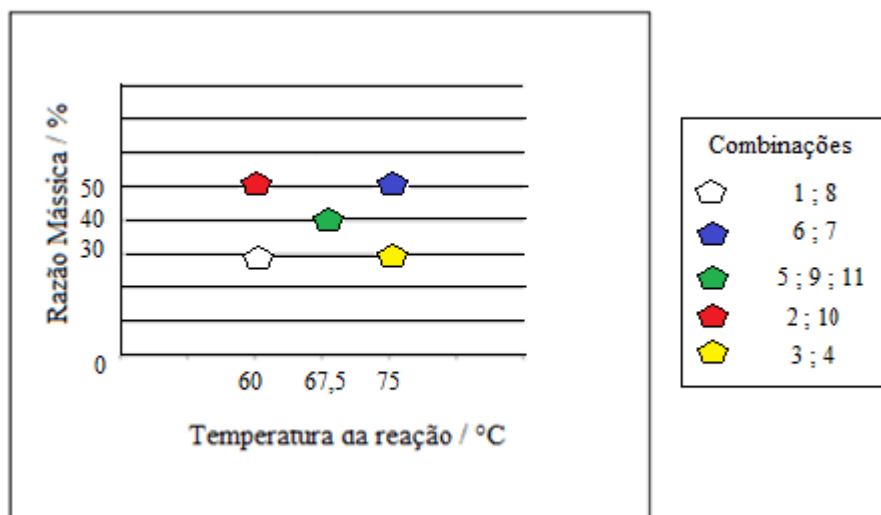


Figura 22 - Planejamento de experimento 2ⁿ com triplicata no ponto central

Para avaliar a fonte de incerteza das diferentes conversões de ésteres, foi considerado que os valores para as cinco combinações dos experimentos estão dentro da faixa, conforme a Tabela 8:

Tabela 8 - Faixa de incerteza na conversão de ésteres

Comparações	Porcentagem álcool/ (%)	Temperatura/ (°C)	Experimentos nos quais existe a combinação	Faixa da incerteza na conversão/ (%)
1	30	60	1, 8	86 a 89
2	30	75	6, 7	75 a 78
3	40	67,5	5, 9, 11	95 a 99
4	50	60	2, 10	95 a 99
5	50	75	3, 4	95 a 99

Aplicando a equação (3) a incerteza da amplitude para as combinações u_{c1} , u_{c2} , foram de 0,8660% e a incerteza da amplitude para as combinações u_{c3} , u_{c4} , u_{c5} foram de 1,1547%.

Em que, u_c é incerteza da conversão de ésteres; E u_{c1} , u_{c2} , u_{c3} , u_{c4} , u_{c5} são as incertezas da conversão de ésteres das combinações 1, 2, 3, 4, 5 respectivamente.

Como já foi dito anteriormente, as incertezas dos instrumentos serão adotadas como a incerteza inserida pela resolução. No caso do computador do cromatógrafo usado nesta análise, a resolução é de 0,0001°C. Então, por meio da expressão 2, a incerteza da resolução é estimada, obtendo u_{B1} , aproximadamente, 3,4641 %.

Considerando que essas duas fontes de incerteza não são correlacionadas, combinadas por meio da Equação 4. Em seguida, é usado o valor dos graus efetivos de liberdade (v_{eff}) para determinar o valor do fator de abrangência (k); Por fim, com o uso das Equações 5 e 6 é estimada a incerteza expandida da porcentagem de conversão de ésteres para as combinações do planejamento de experimento, conforme a Tabela 9:

Tabela 9 - Avaliação da incerteza para as combinações do planejamento experimental com probabilidade de abrangência igual a 90%. O fator de abrangência é baseado na distribuição t.

Combinações	Incerteza expandida da conversão de ésteres / (%)
1	2,0380
2	2,0380
3	2,7174
4	2,7174
5	2,7174

Em que uma incerteza expandida é determinada por $U = k \cdot u_c$ com U determinado por u_c é (uma incerteza combinada) e k (um fator de abrangência). U define um intervalo estimado para ter uma probabilidade de abrangência de 90%. O grau de liberdade e o fator de abrangência para todas as combinações foram iguais a 10 e 2,35 respectivamente.

3.7 CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DA INCERTEZA DO BIODIESEL

Para o seguinte conjunto de testes foi escolhido o biodiesel do ensaio 11 devido às suas condições operacionais, de acordo com o planejamento experimental (40% de álcool e 67,5°C

de temperatura), permitindo que sua produção seja economicamente viável do ponto de vista industrial. Foram realizadas sete análises para avaliar parâmetros do biodiesel, verificando os padrões de qualidade de acordo com os padrões de qualidade da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP).

Os experimentos realizados para verificar a conformidade do óleo com as normas previstas na ANP são:

- Teor de água;
- Índice de acidez;
- Viscosidade;
- Massa específica;
- Ponto de fulgor;
- Corrosividade ao cobre;
- Ponto de entupimento.

3.7.1 Teor de água

A análise do teor de água foi realizada num titulador coulométrico, de modelo 831 Kf, fabricado pela Metrohm. Para determinar a incerteza na análise do teor de água é necessário conhecer que fatores podem influenciar na análise da incerteza. Sabendo disso, foram analisadas as principais fontes de incerteza que agem sobre o mensurando, a saber:

- Operação: O longo tempo de espera entre as medições proporciona a absorção de água por parte do combustível, gerando erro na medição;
- Contaminação da amostra: As medições não foram realizadas nos mesmos dias, devido a limitações no instrumento;
- Resolução do equipamento: Existe um erro gerado pelo arredondamento agregado aos mostradores digitais devido à limitação do número de dígitos possíveis;
- Incerteza da calibração do titulador;
- Falta do certificado de calibração.

O teor de umidade foi calculado pela titulação colouométrica, entretanto, esta foi realizada manualmente. Assim, inserindo incerteza gerada pelas possibilidades de falha humana, logo está inserido a esse fato a repetitividade dos dados. Além de o instrumento ter um

determinado tempo de estabilização e, por isso, ele demora de se estabilizar, no momento em que se iniciam as medições e, entre as medições.

A resolução do equipamento é de 0,1 mg/kg, limitando a expressão dos dados e agregando incerteza ao resultado.

A incerteza gerada pelo operador e pela contaminação da amostra com água será admitida como fontes principais da incerteza da repetitividade. Na Tabela 10 são apresentadas as medições repetidas realizadas pelo titulador coulométrico na quantificação do teor de água do biodiesel.

Tabela 10 - Dados de medição do teor de água.

Numero	Teor de água / (mg·kg ⁻¹)		
	Experimento 2	Experimento 10	Experimento 11
1	125,6	125,7	130,4
2	125,7	126,6	131,7
3	124,8	125,4	131,2
4	124,3	125,8	130,5
5	126,8	126,7	130,7
6	126,7	126,8	129,7
7	125,3	125,1	129,3
8	126,2	124,9	129,6

O primeiro passo é calcular a incerteza padrão, aplicando a Equação 1:

$$u_{ATA} = \frac{\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}}{\sqrt{n}} \quad (1)$$

Após os cálculos, são obtidos os resultados apresentados na tabela 11.

Tabela 11 - Incerteza-padrão do teor de água.

Experimentos	Incerteza-padrão / (mg·kg ⁻¹)
2	0,29
10	0,24
11	0,27

A incerteza do instrumento será considerada como a incerteza da resolução, utilizando a Equação 2. Considerando que a resolução do aparelho é de 0,1 mg · kg⁻¹, temos:

$$u_R = \frac{R}{2\sqrt{3}}; \quad (2)$$

$$u_R = 0,03 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} .$$

Para avaliar as demais fontes de incerteza foi considerada uma faixa diferente para os dados de cada experimento. Aplicando a Equação 3, a incerteza da amplitude esta determinada conforme a Tabela 12 :

Tabela 12 - Dados da estimação e incerteza da amplitude.

Experimento	Faixa da amplitude dos dados / (mg·kg⁻¹)	Incerteza da amplitude / (mg·kg⁻¹)
2	124 e 127	0,86
10	124 e 127	0,86
11	129 e 132	0,86

Considerando que essas três fontes de incerteza não são correlacionadas, combinadas por meio da Equação 4. Em seguida, é usado o valor dos graus efetivos de liberdade (v_{eff}) para determinar o valor do fator de abrangência (k). Por fim, com o uso das Equações 5 e 6 é estimada a incerteza expandida; o teor de água (TA) será dado por:

Tabela 13 - Teor de água e incerteza expandida.

Experimento	Teor de água / (mg·kg⁻¹)	Incerteza expandida / (mg·kg⁻¹)
2	125,67	2,15
10	125,87	2,12
11	130,38	2,13

3.7.2 Índice de acidez

Os fatores que influenciam diretamente na medição da análise do índice de acidez são:

- Contaminação da amostra: a amostra deve estar completamente líquida e livre de material em suspensão;
- Pureza dos reagentes: os reagentes devem apresentar um grau de pureza específico, caso contrário, os resultados irão fugir do previsto;

- Operador: a titulação é realizada manualmente, logo existe uma incerteza atribuída à falha humana. Além disso, a medição do volume de KOH, também é afetada pelas limitações da falha humana, já que para ler o volume existe a influência do erro;
- As vidrarias: as vidrarias podem inserir incerteza nas medições, caso essas não estejam calibradas;
- Pesagem: a balança usada para pesar a massa das amostras;
- Resolução;
- Falta do certificado de Calibração.

A determinação do índice de acidez foi realizada por meio da equação 11:

$$IA = \frac{p(v.N.)}{m} ; \quad (11)$$

Em que, v é o volume de solução de KOH gasto na titulação em mililitros; N é a Normalidade padronizada da solução de KOH = (0,1); P é equivalente à grama do KOH = 56,61; m é a massa da amostra em gramas; IA é o índice de acidez em massa de KOH por massa de óleo em $mg.g^{-1}$.

Na Tabela 14 estão apresentadas as medições realizadas da massa, volume e o correspondente índice de acidez do biodiesel, conforme a equação 11.

Tabela 14 - Dados da análise de índice de acidez.

Dados	Experimento 2			Experimento 10			Experimento 11		
	Massa / (g)	Volume / (ml)	IA / (mgKOH/g)	Massa / (g)	Volume / (ml)	IA / (mgKOH/g)	Massa / (g)	Volume / (ml)	IA / (mgKOH/g)
1	2,02	0,41	1,14	2,02	0,38	1,06	1,99	0,6	1,707
2	2,01	0,45	1,26	2,06	0,49	1,34	2,01	0,75	2,112
3	2,06	0,52	1,42	2,05	0,4	1,1	2,01	0,75	2,112
4	2,08	0,45	1,17	2,03	0,42	1,17	1,98	0,62	1,773
5	2	0,5	1,41	2,07	0,42	1,14	1,97	0,64	1,839
6	2,05	0,51	1,4	2,03	0,33	0,92	1,98	0,62	1,773
7	2,01	0,48	1,35	2,06	0,45	1,23	1,98	0,66	1,887
8	2,02	0,41	1,14	2,01	0,4	1,12	1,99	0,6	1,707
9	2,03	0,48	1,33	2,06	0,5	1,37	2,01	0,75	2,112

Para determinar a incerteza da análise do IA, é necessário estimar as incertezas das medições da massa das amostras e os volumes de solução de KOH medidos. O primeiro passo é calcular a incerteza padrão da massa, aplicando a equação 1 temos :

Tabela 15 - Incerteza-padrão da massa

Experimentos	Incerteza-padrão / (g)
2	0,01
10	0,006
11	0,0052

Realizando o mesmo tratamento dos dados para o volume e aplicando a equação 1 temos:

Tabela 16 - Incerteza-padrão do volume

Experimentos	Incerteza-padrão / (ml)
2	0,01
10	0,001
11	0,021

A incerteza do instrumento será considerada como a incerteza da resolução, utilizando a Equação 2. Conforme a revisão da literatura e considerando a resolução do aparelho que é de 0,0001 g, tem-se que a incerteza da resolução foi de $2,89 \cdot 10^{-5}$ g.

Para avaliar as demais fontes de incerteza foi considerada uma faixa diferente para os dados de cada experimento. Aplicando a Equação 3, a incerteza da amplitude esta determinada conforme a Tabela 17 :

Tabela 17 - Dados da estimação e incerteza da amplitude da massa.

Experimento	Faixa da amplitude dos dados / (g)	Incerteza da amplitude / (g)
2	2,0 e 2,1	0,029
10	2,0 e 2,1	0,029
11	1,9 e 2,1	0,058

Realizado o mesmo tratamento dos dados para o volume e aplicando a equação 3 temos:

Tabela 18 - Dados da estimação e incerteza da amplitude da volumem.

Experimento	Faixa da amplitude dos dados / (g)	Incerteza da amplitude / (ml)
2	0,35 e 0,6	0,072
10	0,3 e 0,6	0,087
11	0,55e 0,8	0,058

Foi considerado que essas três fontes de incerteza não são correlacionadas. Em seguida, é usado o valor dos graus efetivos de liberdade (v_{eff}) para determinar o valor do fator de abrangência (k). Por fim, com o uso das Equações 5 e 6 é estimada a incerteza expandida da massa em:

Tabela 19 - índice de acidez e incerteza expandida da massa.

Experimento	massa / (g)	Incerteza expandida / (g)
2	2,03	0,07
10	2,04	0,07
11	1,99	0,13

Realizado o mesmo tratamento dos dados para o volume e aplicando a equação 5 temos:

Tabela 20 - índice de acidez e incerteza expandida do volumem.

Experimento	Índice de acidez / (ml)	Incerteza expandida / (ml)
2	0,46	0,17
10	0,42	0,20
11	0,66	0,17

Como o índice de acidez é determinado pelo método indireto, à análise de incerteza tem outra formulação. Para determinar como avaliar a incerteza é necessário estimar a correlação entre as variáveis por meio da expressão 11 como descrito por Albertazzi e Sousa (2012):

$$u(G) = \sqrt{\sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial f}{\partial X_i} \cdot u(X_i) \right)^2}, \quad (11)$$

Onde:

$u(G)$: incerteza combinada da grandeza a ser determinada por medição indireta

f : função matemática contínua e derivável que relaciona G com as grandezas de entrada

$\frac{\partial f}{\partial x_i}$: derivada parcial da função f em relação à grandeza de entrada X_n

$$r(v,m) = 0,8069 .$$

foi observado que a correlação foi a mesma para os três experimentos. Em vista que a correlação entre essas variáveis é alta, o cálculo da incerteza será feito por meio da equação:

$$u(IA) = \sqrt{\left(\left|\frac{\partial f}{\partial v}\right| \cdot u(v)\right)^2 + \left(\left|\frac{\partial f}{\partial m}\right| \cdot u(m)\right)^2 + 2 \cdot \left|\frac{\partial f}{\partial v}\right| \left|\frac{\partial f}{\partial m}\right| \cdot u(v) \cdot u(m) \cdot r(v,m)} \quad (12)$$

Em que:

$$\left|\frac{\partial f}{\partial v}\right| = \frac{(N \cdot 56,61)}{m} \quad e \quad \left|\frac{\partial f}{\partial m}\right| = -\frac{(v \cdot N \cdot 56,61)}{m^2} \quad (13)$$

Assumindo que a solução de KOH está sobre especificação, o termo referente à normalização terá influência considerada desprezível.

O valor correspondente ao IA será a média dos índices de acidez, com tudo isso foi estimada a incerteza expandida do índice de acidez (IA), o qual será dada por:

Tabela 21- índice de acidez e incerteza expandida do volumem.

Experimento	Índice de acidez / (mgKOH/g)	Incerteza expandida / (mgKOH/g)
2	1,30	0,55
10	1,17	0,68
11	1,89	1,09

Foi realizada uma segunda medição do índice de acidez do experimento 11 depois de um ano estocado conforme a Tabela 22.

Tabela 22 - Dados da análise de índice de acidez do experimento 11 depois de um ano estocado

Dados	Experimento 11 depois de 1 ano		
	Massa / (g)	Volume / (ml)	IA / (mgKOH/g)
1	2,01	0,41	1,14
2	2,03	0,45	1,26
3	2,02	0,52	1,42
4	2,04	0,45	1,17
5	2,07	0,5	1,41
6	2,05	0,51	1,4
7	2,03	0,48	1,35
8	2,01	0,41	1,14
9	2,01	0,48	1,33

Para determinar a incerteza da análise do IA, é necessário estimar as incertezas das medições da massa das amostras e os volumes de solução de KOH medidos. O primeiro passo é calcular a incerteza padrão da massa, aplicando a equação 1 temos que incerteza padrão foi de 0,006 g.

Realizando o mesmo tratamento dos dados para o volume e aplicando a equação 1 temos que a incerteza padrão do volume foi de 0,008 ml.

A incerteza do instrumento será considerada como a incerteza da resolução, utilizando a Equação 2. Conforme a revisão da literatura e considerando a resolução do aparelho que é de 0,0001 g, tem-se que a incerteza da resolução foi de $2,89 \cdot 10^{-5}$ g.

Para avaliar as demais fontes de incerteza foi considerada uma faixa diferente para os dados de cada experimento. Aplicando a Equação 3, a incerteza da amplitude para a massa foi de 0,029 g.

Realizado o mesmo tratamento dos dados para o volume e aplicando a equação 3 temos que a incerteza da amplitude do volume foi de 0,087 ml.

Foi considerado que essas três fontes de incerteza não são correlacionadas. Em seguida, é usado o valor dos graus efetivos de liberdade (v_{eff}) para determinar o valor do fator de abrangência (k). Por fim, com o uso das Equações 5 e 6 é estimada a incerteza expandida da massa foi de 0,069 g

Realizado o mesmo tratamento dos dados para o volume e aplicando a equação 5 temos a incerteza expandida do volumem foi 0,20 ml.

Como o índice de acidez é determinado pelo método indireto, à análise de incerteza tem outra formulação. Para determinar como avaliar a incerteza é necessário estimar a correlação entre as variáveis por meio da expressão 11 como descrito por Albertazzi e Sousa (2012):

$$u(G) = \sqrt{\sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial f}{\partial X_i} \cdot u(X_i) \right)^2}, \quad (11)$$

Onde:

$u(G)$: incerteza combinada da grandeza a ser determinada por medição indireta

f : função matemática continua e derivável que relaciona G com as grandezas de entrada

$\frac{\partial f}{\partial X_i}$: derivada parcial da função f em relação à grandeza de entrada X_n

$$r(v,m) = 0,8069 ,$$

Foi observado que a correlação foi a mesma para os três experimentos. Em vista que a correlação entre essas variáveis é alta, o cálculo da incerteza será feito por meio da equação:

$$u(IA) = \sqrt{\left(\left| \frac{\partial f}{\partial v} \right| \cdot u(v) \right)^2 + \left(\left| \frac{\partial f}{\partial m} \right| \cdot u(m) \right)^2 + 2 \cdot \left| \frac{\partial f}{\partial v} \right| \left| \frac{\partial f}{\partial m} \right| \cdot u(v) \cdot u(m) \cdot r(v,m)} \quad (12)$$

Em que:

$$\left| \frac{\partial f}{\partial v} \right| = \frac{(N \cdot 56,61)}{m} \quad e \quad \left| \frac{\partial f}{\partial m} \right| = - \frac{(v \cdot N \cdot 56,61)}{m^2} \quad (13)$$

Assumindo que a solução de KOH está sobre especificação, o termo referente à normalização terá influência considerada desprezível.

O valor correspondente ao IA será a média dos índices de acidez, com tudo isso foi estimada a incerteza expandida do índice de acidez (IA) do experimento 11 depois de 1 ano estocado, será dado por:

$$IA = 3,98 \pm 1,26$$

3.7.3 Viscosidade

Os fatores que influenciam diretamente na medição da viscosidade são:

- Operador: a medição é realizada manualmente, logo existe uma incerteza atribuída à limitação do olho humano na manipulação do cronômetro.
- Resolução;
- Falta do certificado de calibração.

A medição da viscosidade foi realizada num viscosímetro capilar, modelo CT 52, marca *Shortt*. A viscosidade é calculada a partir da equação abaixo:

$$\nu = K \cdot (t - \theta) . \quad (14)$$

Onde K é a constante do viscosímetro (0,015 – 0,035) para n° 100 e n° 150, respectivamente; t é o tempo de passo médio (segundos); θ é a correção da energia cinemática, para 100 s = 0,27 s; ν é a viscosidade cinemática, mm²/s.

Na Tabela 23 estão apresentadas as medições dos tempos de escoamento do biodiesel entre dois pontos, num capilar 100, para a quantificação da viscosidade.

Tabela 23 - Tempos de medição da viscosidade cinemática.

Ensaio	Experimento 2		Experimento 10		Experimento 11	
	Tempo /(s)	Viscosidade/ (mm ² · s ⁻¹)	Tempo /(s)	Viscosidade/ (mm ² · s ⁻¹)	Tempo /(s)	Viscosidade/ (mm ² · s ⁻¹)
1	312	4,67	312	4,67	313	4,68
2	312	4,67	312	4,67	312	4,66
3	312	4,67	311	4,66	313	4,68
4	312	4,67	312	4,67	312	4,66
5	313	4,69	312	4,67	312	4,67
6	313	4,69	312	4,67	312	4,67
7	312	4,67	312	4,67	312	4,67
8	313	4,69	311	4,66	312	4,67
9	312	4,67	312	4,67	312	4,67

O primeiro passo é avaliar a incerteza-padrão do tempo, utilizando a equação 1 temos:

Tabela 24 - Incerteza-padrão do tempo.

Experimento	Incerteza padrão / s
2	0,20
10	0,18
11	0,18

A incerteza do instrumento será considerada como a incerteza da resolução, utilizando a Equação 2, conforme a revisão da literatura e considerando a resolução do aparelho que é de 1 s, tem-se que a incerteza da resolução foi de 0,2887 s.

Para avaliar as demais fontes de incerteza foi considerada uma faixa diferente para os dados de cada experimento. Aplicando a Equação 3, a incerteza da amplitude esta determinada conforme a Tabela 25 :

Tabela 25 - Dados da estimação e incerteza da amplitude.

Experimento	Faixa da amplitude dos dados / (s)	Incerteza da amplitude / (s)
2	311e 313	0,86
10	311 e 314	0,86
11	311 e 314	0,86

Considerando que essas três fontes de incerteza não são correlacionadas, combinadas por meio da Equação 4. Em seguida, é usado o valor dos graus efetivos de liberdade (v_{eff}) para determinar o valor do fator de abrangência (k); Por fim, com o uso das Equações 5 e 6 é estimada a incerteza expandida do tempo a qual será dada na Tabela 26:

Tabela 26 - tempo médio e incerteza expandida.

Experimento	Tempo medio / (s)	Incerteza expandida / (s)
2	312,33	1,99
10	311,77	2,20
11	312,22	2,18

Em caso de medição indireta, seria necessário estimar as correlações, entretanto, analisando o modelo que descreve a viscosidade, o único parâmetro que sofre variações é o tempo de passo médio. Os outros parâmetros da expressão são constantes e suas respectivas incertezas serão consideradas desprezíveis. Portanto, a análise da incerteza da viscosidade será abordada pelo procedimento utilizado para estimação da incerteza em medições não correlacionadas.

Fazendo o mesmo procedimento da análise de incerteza do índice de acidez retoma-se a Equação 16 como descrita por Albertazzi e Sousa (2012):

$$u(v) = \sqrt{\left(\left|\frac{\partial f}{\partial v}\right| \cdot u(v)\right)^2 + \left(\left|\frac{\partial f}{\partial t}\right| \cdot u(t)\right)^2 + 2 \cdot \left|\frac{\partial f}{\partial v}\right| \left|\frac{\partial f}{\partial t}\right| \cdot u(v) \cdot u(t) \cdot r(v, m)} \quad (16)$$

A correção de energia cinética e a constante do viscosímetro são tabeladas, sendo assim, elas não foram acrescentadas para realização do cálculo da incerteza por ser considerado que esta é desprezível. Adaptando para a expressão que determina o índice de incerteza, tem-se:

$$u^2(v) = \left(\frac{\partial f}{\partial t} u(t)\right)^2.$$

Simplificando, obtém-se que a incerteza será expressa pela expressão da Equação 17:

$$\left(\frac{u(v)}{v}\right)^2 = \left(\frac{u(t)}{t-\theta}\right)^2. \quad (17)$$

Com tudo isso foi estimada a incerteza expandida a viscosidade cinemática (VC), será dada por :

Tabela 27 - viscosidade cinemática e incerteza expandida.

Experimento	Viscosidade / (mm ² /s)	Incerteza expandida / (mm ² /s)
2	4,68	0,03
10	4,67	0,03
11	4,68	0,03

3.7.4 Massa específica

A densidade foi determinada por um desímetro digital ANTON PAAR, de modelo 35N, com resolução de $0,1 \text{ kg/m}^3$.

As fontes de incerteza dessa operação são:

- Resolução do equipamento: Existe um erro gerado pelo arredondamento agregado aos mostradores digitais, devido à limitação do número de dígitos possíveis.
- Exatidão na análise da densidade;
- Repetitividade na utilização do aparelho.
- Falta do certificado de calibração.

Na Tabela 28 estão os resultados das medições da massa específica do biodiesel

Tabela 28 - Dados da análise de massa específica do biodiesel.

Número	Massa específica / ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)		
	Experimentos 2	Experimentos 10	Experimentos 11
1	879,4	879,8	880,9
2	880,5	878,7	880,8
3	880,6	879,6	880,8
4	880,4	879,6	880,7
5	880,8	878,9	880,6
6	880,7	879,7	880,7
7	879,9	878,9	880,3
8	880,1	879,6	880,8
9	880,9	878,6	880,1

O primeiro passo é calcular a incerteza padrão, aplicando a Equação 1 temos:

Tabela 29 - Incerteza-padrão da massa

Experimento	Incerteza-padrão / ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)
2	0,18
10	0,19
11	0,1

A incerteza do instrumento será considerada como a incerteza da resolução, utilizando a Equação 2, conforme a revisão da literatura e considerando a resolução do aparelho que é de $0,1 \text{ kg/m}^3$ tem-se a incerteza da resolução de $0,288 \text{ kg/m}^3$.

Para avaliar as demais fontes de incerteza foi considerada uma faixa diferente para os dados de cada experimento. Aplicando a Equação 3, a incerteza da amplitude esta determinada conforme a Tabela 30:

Tabela 30 - Dados da estimação e incerteza da amplitude.

Experimento	Faixa da amplitude dos dados / ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	Incerteza da amplitude / ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)
2	879 e 881	0,57
10	878 e 880	0,57
11	880 e 881	0,28

Considerando que essas três fontes de incerteza não são correlacionadas, combinadas por meio da Equação 4. Em seguida, é usado o valor dos graus efetivos de liberdade (v_{ef}) para determinar o valor do fator de abrangência (k); Por fim, com o uso das Equações 5 e 6 é estimada a incerteza expandida; e, conforme a equação 8, a massa específica (ME) será dado por:

Tabela 31- massa específica e incerteza expandida.

Experimento	Massa específica / ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	Incerteza expandida / ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)
2	880,32	1,42
10	879,34	1,43
11	880,68	0,72

3.7.5 Ponto de fulgor

O ponto de fulgor foi determinado por um analisador de ponto de fulgor modelo HFP 339, de marca *Flash Point*, com resolução de $0,1^\circ\text{C}$.

Os fatores que influenciam diretamente na análise do ponto de fulgor são:

- Resolução do equipamento: existe um erro gerado pelo arredondamento agregado aos mostradores digitais devido à limitação do número de dígitos possíveis.

- A quantidade de dados: a quantidade mínima da amostra para a quantificação do ponto de fulgor é uma limitação, porque se precisa de grande volume da amostra pra realizar uma medição. Além disso, uma vez utilizada uma amostra ela é descartada para futuras análises;
- Falta do certificado de calibração.

Na Tabela 32 estão apresentados os dados da análise do ponto de fulgor realizada num analisador de ponto de fulgor, modelo HFP 339, de marca *Flash Point*.

Tabela 32 - Dados da análise de ponto de fulgor do biodiesel.

Número	Ponto de fulgor/ (°C)		
	Experimento2	Experimentos 10	Experimentos 11
1	168	172	166,0
2	166	171	168,0
3	-	-	164,0

O primeiro passo é calcular a incerteza padrão, aplicando a Equação 1 tem-se que a incerteza padrão é igual:

Tabela 33 - Incerteza-padrão do ponto de fulgor

Experimento	Incerteza padrão / (°C)
2	0,81
10	0,40
11	1,15

A incerteza do instrumento será considerada como a incerteza da resolução, utilizando a Equação 2, conforme a revisão da literatura e considerando a resolução do aparelho que é de 0,0288°C.

Para avaliar as demais fontes de incerteza foi considerada uma faixa diferente para os dados de cada experimento. Aplicando a Equação 3, a incerteza da amplitude esta determinada conforme a Tabela 34:

Tabela 34 - Dados da estimação e incerteza da amplitude.

Experimento	Faixa da amplitude dos dados / (s)	Incerteza da amplitude / (s)
2	165 e 169	1,15
10	170 e 173	0,86
11	165 e 169	1,15

Considerando que essas três fontes de incerteza não são correlacionadas, combinadas por meio da Equação 4. Em seguida, é usado o valor dos graus efetivos de liberdade (v_{eff}) para determinar o valor do fator de abrangência (k). Por fim, com o uso das Equações 5 e 6 é estimada a incerteza expandida; O ponto de fulgor (PF) será dado por:

Tabela 35 - Ponto de fulgor e incerteza expandida.

Experimento	Ponto de fulgor / (°C)	Incerteza expandida / (°C)
2	167,0	3,3
10	171,5	2,2
11	166,0	3,4

3.7.6 Ponto de entupimento

A análise do ponto de entupimento foi realizada por meio de um analisador de ponto de fulgor, de marca ISL, modelo FPP.

Os fatores que influenciam diretamente na análise do ponto de fulgor são:

- Resolução do equipamento: existe um erro gerado pelo arredondamento agregado aos mostradores digitais devido à limitação do número de dígitos possíveis.
- Repetitividade na utilização do aparelho;
- Falta do certificado de calibração.

As medições realizadas para determinar a temperatura de entupimento do óleo estão apresentadas na Tabela 36.

Tabela 36 - Dados da análise do ponto de entupimento do biodiesel.

Número	Ponto de entupimento / (°C)		
	Experimento2	Experimento10	Experimento 11
1	5	4	6,0
2	5	4	7,0
3	5	4	7,0
4	5	4	7,0
5	4	5	7,0
6	5	5	6,0
7	5	4	7,0
8	5	4	6,0
9	4	5	7,0

O primeiro passo é calcular a incerteza padrão, aplicando a Equação 1 temos:

Tabela 37 - Incerteza-padrão do ponto de fulgor

Experimento	Incerteza padrão / (°C)
2	0,16
10	0,18
11	0,18

A incerteza do instrumento será considerada como a incerteza da resolução, utilizando a Equação 2, conforme a revisão da literatura e, considerando a resolução do aparelho que é de 1°C de incerteza, a resolução foi de 0,2886 °C.

Para avaliar as demais fontes de incerteza foi considerada uma faixa diferente para os dados de cada experimento. Aplicando a Equação 3, a incerteza da amplitude esta determinada conforme a Tabela 38:

Tabela 38 - Dados da estimação e incerteza da amplitude.

Experimento	Faixa da amplitude dos dados / (°C)	Incerteza da amplitude / (°C)
2	3 e 6	0,86
10	3 e 6	0,86
11	6 e 8	0,86

Considerando que essas duas fontes de incerteza não são correlacionadas, combinadas por meio da Equação 4. Em seguida, é usado o valor dos graus efetivos de liberdade (v_{eff}) para

determinar o valor do fator de abrangência (k). Por fim, com o uso das Equações 5 e 6 é estimada a incerteza expandida; O ponto de entupimento (PE) será dado por,

Tabela 39 - Ponto de entupimento e incerteza expandida.

Experimento	Ponto de entupimento / (°C)	Incerteza expandida / (°C)
2	4,77	2,18
10	4,33	2,19
11	6,67	2,19

3.7.7 Corrosividade ao cobre

A análise da corrosividade ao cobre foi realizada por meio de um analisador de corrosividade ao cobre de marca Petrotest.

Os fatores que influenciam diretamente na análise do ponto de fulgor são:

- Repetitividade na utilização do aparelho;
- Falta do certificado de calibração.

As medições realizadas para determinar a corrosividade ocasionada pelo biodiesel foram as mesmas para todos os experimentos. Como todos os dados obtidos foram iguais, não existe incerteza padrão na medição. Tomando em conta que as medições foram iguais para as amostras, os resultados das medições serão iguais para os três experimentos. A incerteza do instrumento será considerada como a incerteza da resolução, utilizando a Equação 2. Conforme a revisão da literatura, e utilizando a resolução do aparelho que é de 1; a incerteza da resolução é 0,2886. Para avaliar as demais fontes de incerteza foi considerado que os valores estão dentro da faixa de $\pm 1/2$, aplicando a Equação 3, a incerteza da amplitude é de 0,2886.

Visto que os resultados da medição da corrosividade ao cobre foram avaliados com um padrão de comparação *ASTM COPPER STRIP CORROSION STANDARDS* no qual se avalia o método ASTM D 130 os resultados não apresentam unidades.

Considerando que essas duas fontes de incerteza não são correlacionadas, combinadas por meio da Equação 4. Em seguida, é usado o valor dos graus efetivos de liberdade (v_{eff}) para

determinar o valor do fator de abrangência (k). Por fim, com o uso das Equações 5 e 6 é estimada a incerteza expandida; A corrosividade ao cobre (CC) será dado por:

$$CC = (1 \pm 0,79) \text{ } ^\circ\text{C}.$$

Como os resultados obtidos para a corrosividade ao cobre foram os mesmos para os três experimentos e foram utilizados os mesmos instrumentos e metodologia de análise, foi considerada que a incerteza expandida obtida é a mesma para os três.

O capítulo deixa como resultado a descrição da metodologia utilizada no processo de produção de biodiesel, a partir de OGR pela rota etílica e catálise básica, no laboratório de energia e gás (LEN), da Universidade Federal da Bahia e esta estruturada nos seguintes sub-processos: o pré-tratamento do OGR que consiste na filtragem o óleo e gordura residual; A preparação do alcoolato que consiste na mistura do etanol com o catalisador NaOH; A reação de transesterificação que é o resultado da mistura do alcoolato com o OGR pré-tratado; a decantação; a separação de fases entre os ésteres e a glicerina, a lavagem, secagem e o armazenamento do biodiesel. Para a caracterização do biodiesel obtido foram realizados diferentes ensaios físicos químicos como massa específica, ponto de fulgor, viscosidade cinemática, índice de acidez, teor de água, ponto de entupimento e corrosividade ao cobre. Foi descrito também o processo de avaliação e determinação da incerteza de medição na caracterização do biodiesel. Os resultados permitem dar indicação quantitativa da qualidade do resultado e assim avaliar sua confiabilidade, permitindo que estes possam ser comparados, com valores de referência estipulado pela ANP, fornecidos pela RESOLUÇÃO ANP N° 14, DE 11.5.2012 - DOU 18.5.2012.

4 RESULTADOS E DISCUÇÕES

Neste capítulo, faz-se referência à análise da coleta e da purificação do OGR, além da análise das matérias-primas e as características do biodiesel produzido a partir das diferentes concentrações de álcool e temperaturas. Fez-se também uma análise da metodologia da lavagem utilizada no processo de purificação do biodiesel, bem como da incerteza na medição das características do biodiesel produzido, comparando-o com as especificações da ANP.

4.1 DESCRIÇÃO DO PROCESSO DA LOGÍSTICA REVERSA PARA A COLETA DE OGR E PRODUÇÃO DO BIODIESEL NA PLANTA PILOTO DA ESCOLA POLITÉCNICA

Neste trabalho realizou-se uma descrição do processo de coleta de OGR para sua transformação em biodiesel. Não foi um objetivo desta dissertação, fazer uma análise a fundo do processo de logística reversa da coleta e nem tratamento do OGR na planta piloto, mas a decisão de fazer esta descrição é devido que a logística reversa é uma ferramenta imprescindível na recuperação do valor de produtos ou resíduos que neste caso podem ser reaproveitados e transformados em biodiesel. Entretanto fica como sugestão para outra pesquisa, estudar mais a fundo este tema.

A coleta de óleo residual de fritura para produção de biodiesel, na planta piloto, consiste na entrega de bombonas vazias a conjuntos de fornecedores e na coleta de bombonas cheias de óleo residual de fritura dos estabelecimentos comerciais para transformação em biodiesel. Assim, a coleta é realizada basicamente da geração e acúmulo dos resíduos pelos fornecedores, tanto residenciais quanto comerciais. O processo se inicia pela geração do resíduo por parte do fornecedor e seu armazenamento em bombonas. O óleo residual de fritura deve, então, ser coletado. Após a coleta, os resíduos são transportados até a planta piloto. A etapa seguinte é o pré-tratamento, a estocagem do resíduo e sua transformação.

Na Figura 23, pode-se observar o diagrama do processo de logística reversa utilizado na planta piloto de produção de biodiesel da Escola Politécnica.

O processo de coleta pode ser dividido em duas etapas, a saber: planejamento e operação. A etapa de planejamento tem início com o aviso enviado pelos fornecedores sobre os volumes do OGR a ser coletado. O tempo de recolhimento é de, aproximadamente, dois a três dias,

dependo do número de fornecedores e do número de operários disponíveis no momento. O óleo é coletado pelos próprios fornecedores e colocado em estocagem até o número de bombonas com capacidade de 20 L. assinadas para a coleta. Já a etapa de operação tem início com a partida do veículo que deve visitar todos os pontos indicados. Após as visitas ao fornecedor, o motorista retorna para a planta piloto. Uma vez na planta, é realizado o pré-tratamento do OGR, que consiste em filtrar o OGR coletado e armazená-lo num contêiner com capacidade de 1000 litros. Esse armazenamento visa à transformação do OGR em biodiesel.

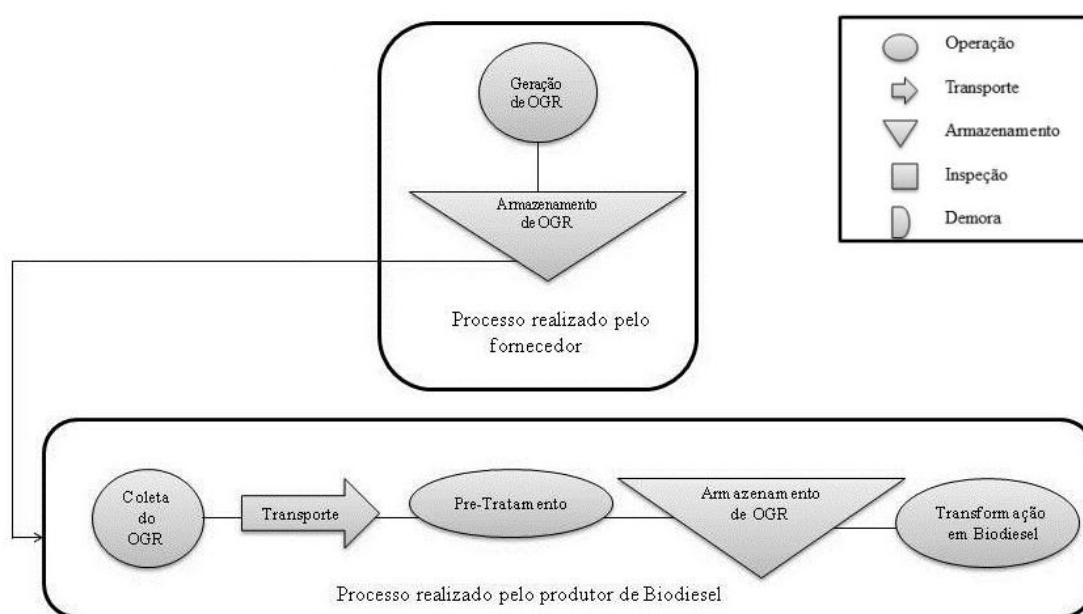


Figura 23 - Diagrama de fluxo de processo da logística reversa na produção do biodiesel

O sistema está composto por: um depósito (planta piloto) e um veículo coletor com capacidade para conter 21 bombonas. A demanda é definida pelo número de bombonas disponibilizadas para os fornecedores. Há, no entanto, outra parte de fornecedores considerados estocásticos, ou seja, aqueles em que a coleta é aleatória. Como por exemplo, os vendedores de acarajé ou doadores voluntários, que fazem a coleta seletiva e doam o OGR utilizado em suas casas. O número de fornecedores é de 16 e o período entre visitas não estão definidos, devido às restrições de cada cliente, além de que os fornecedores do OGR estão dispersos geograficamente na cidade metropolitana de Salvador. A maioria do OGR coletado é produto de doação, seja de domicílios residenciais, órgãos públicos ou privados. Foi observado que estes estabelecimentos se preparam para o acúmulo dos resíduos sólidos e não

se prepararam para a coleta do OGR, devido que existe um desconhecimento e pouca cultura de reciclagem. Este é um problema recorrente é a inexistência de área para o armazenamento e classificação do volume de resíduos coletados, dificulta a coleta do OGR e o armazenamento do mesmo. Essas observações deveriam ser analisadas para que a coleta do OGR tenha um maior impacto na cadeia de abastecimento e na otimização da produção do biodiesel.

4.1.2 Sugestões para melhoria da coleta do OGR

É preciso minimizar o período no qual vai ser retirado o OGR de cada fornecedor. A visita para retirar o óleo do gerador é realizada na medida em que as bombonas designadas para a coleta do óleo sejam utilizadas em sua totalidade. O número de bombonas deve ser definido em função do volume de geração do fornecedor, fator que influi no tempo que se precisa para utilizá-las. Esta atribuição é crítica visto que o OGR se oxida com o passar do tempo e pela influência das condições do armazenamento, fatores como água, temperatura, luz do sol e o ar também podem acelerar a oxidação do OGR (BANERJEE, CHAKRABORTY, 2009). Identificar o volume de geração de OGR coletável por cada cliente é indispensável, tanto para garantir uma coleta eficiente como também planificar a produção de biodiesel. Estratificar os fornecedores por grupo de bairros, em termos da magnitude dos volumes gerados sobre o volume total, ajudaria a identificar a importância desses fornecedores na cadeia. Por outra parte, uma forma de ajudar a planificação de fornecedores potenciais, seria realizando um mapa de distribuição espacial de clientes potenciais, juntamente com os volumes de oferta potencial de geração de OGR.

Capacitar o fornecedor também é uma alternativa que deve ser considerada. Realizar um treinamento para reduzir as impurezas na hora da coleta e não quando o OGR esta na planta pode maximizar a qualidade do resíduo, facilitando o pré-tratamento, eliminando, assim, uma parte do processo que pode ser realizada previamente na hora da coleta (STEENBERGHEN E LÓPEZ, 2008; AVLIJA et al., 2009). Foi observado um interesse por parte destes estabelecimentos, em desenvolverem um processo de coleta, armazenagem e tratamento de OGR. Campanhas de conscientização e educação ambiental e campanhas informativas que alertassem sobre as problemáticas ocasionadas pelo descarte inapropriado do OGR, bem

como a criação de incentivo que motivem a doação do mesmo, ajudariam para que população potencializasse a coleta, mitigando os problemas causados por este resíduo.

Otimização da rota do veículo coletor. Cabe destacar que a rota utilizada pelo veículo coletor não é planejada, pois não se faz um estudo de roteirização de veículos que possa ajudar a minimizar as distâncias e o tempo de operação, tendo, assim, uma incidência direta nos custos de transportes na coleta do OGR. Segundo Fleischmann et al. (2000) e Yaakob et al. (2013), um estudo de roteirização de veículos ajudaria a identificar e a otimizar a rota ótima do veículo coletor, devido a dispersão dos fornecedores geograficamente, as diferenças do volume gerado e o fato de ter um só veículo que limita o sistema de transporte do material coletado.

Melhorar as condições de armazenamento gera um impacto direto na oxidação do OGR, existem fatores como a água, o oxigênio e a temperatura que tem uma incidência direta na degradação do OGR, conforme a revisão da literatura. Por isso, é preciso realizar uma distribuição de planta que permita melhorar a localização do OGR estocado, já que a incidência dos fatores, enumerados na literatura, podem incrementar a oxidação do OGR.

O barateamento do sistema de coleta do OGR torna-se fundamental para o sucesso da produção de biodiesel a partir desta matéria prima, visto que custo transporte fica impactante no custo da produção.

4.2 ANÁLISES DO OGR

O índice de acidez do óleo arrecadado foi calculado em 2,8 mg KOH/g, um valor aceitável para a transesterificação a partir de OGR, conforme recomendado pelos autores Knothe et al. (2005); Ferrari et al., (2005); R. Abd Rabu et al. (2013); Zahira Yaakob et al. (2013) para que a reação seja eficiente, a quantidade de ácidos graxos livres presentes no óleo e as gorduras deve ser inferior a 3% (aproximadamente 6mg KOH/ g da amostra).

Tabela 40- Perfil cromatográfico do OGR.

Ácidos Graxos	Nomenclatura	Ácidos graxos/(%)
C14:0	Ac. Mirístico	0,05%
C16:0	Ac. Palmítico	11,65%
C18:0	Ac. Esteárico	3,48%
C18:1 ω 9 c	Ac. Oleíco	24,30%
C18:1 ω 9 t	Ac. Linoléico	1,47%
C18:2 ω 6 c	Ac. Linoléico	52,52%
C18:3 ω 3	Ac. Linolênico	5,26%
C20:0	Ac. Araquídico	0,33%
C21:0	Ac. Heneicosanóico	0,22%
C22:0	Ac. Behênico	0,45%
C22:2 ω 6	Ac. Docosadienóico	0,10%
C24:0	Ac. Lignocérico	0,16%

Foi realizado um perfil cromatográfico ao OGR e foi identificado que a maior quantidade de ácidos graxos encontrados foi o ácido linoleico com uma porcentagem de 53,99% da massa de óleo, seguido do ácido palmítico com 11,65 % da massa, conforme descrito na Tabela 42. Segundo Kucek (2004), o óleo de soja apresenta alto teor de ácidos insaturados (linoleico e linolênico), os quais reagem facilmente com o oxigênio atmosférico, promovendo sua rancificação. Portanto, o biodiesel derivado do OGR, que geralmente é o óleo de soja refrito, é mais suscetível à oxidação do que o obtido com óleo *in natura*.

4.3 EFEITO DA RAZÃO MÁSSICA DE ÁLCOOL / ÓLEO

Na tabela 41, são apresentados os resultados dos 11 experimentos realizados. Os melhores resultados da conversão global em ésteres foram obtidos nos experimentos 2 e 10 com uma conversão de 97,3% e 97,1% em ésteres respectivamente, cujas condições operacionais foram razão mássica de álcool em relação ao OGR de 50% e temperatura de 60° C, a porcentagem de catalisador hidróxido de potássio NaOH (0,5% da massa do óleo), o tempo da reação (2h) e a intensidade da agitação(600 RPM). Esses resultados cumprem com as especificações

requeridas pela ANP 14/2012, que exige uma conversão mínima de 96,5%. Nos demais experimentos essa exigência não foi atendida.

Nos vários experimentos realizados com diferentes razões mássicas de álcool foi observado que um excesso de álcool ajuda na formação de ésteres, estes resultados estão de acordo com os obtidos por Encinar et al. (2007), Xiangmei meng et al. (2008), Banerjee et al.(2009), Gomes, (2010a) e Zahira yaakob et al. (2013). O aumento da razão mássica de álcool desloca o equilíbrio na formação dos produtos durante o decurso da reação. Os experimentos realizados com as razões mássicas de 30% de etanol obtiveram conversões em média de 81,2 % em ésteres e os realizados com razão mássica de 40% culminaram em uma conversão média de 96,2% em ésteres. Ou seja, um incremento 33,3% na razão mássica levou a um incremento de 18,3% na conversão. Esses resultados são similares aos descritos por Xiangmei (2008). Ele observou que razões mássicas de 14,70% obtiveram reações incompletas, pois não tiveram geração de glicerina, assim, observou-se que com o aumento da razão molar para 35,29 % obteve-se o deslocamento do equilíbrio para uma conversão de 88,4% em ésteres.

Foi observado em diferentes testes que razões molares superiores a 40% dificultam a separação do glicerol, devido à maior interação entre o glicerol e o etanol, diminuindo a eficiência da decantação por gravidade e do rendimento aparente dos ésteres, isso ocorre devido ao glicerol que permanece na fase rica em biodiesel estes resultados estão de acordo com os obtidos por Encinar, et al.(2007); Ramadhas et al.(2008); Balat et al. (2013).

Foi observado que a razão mássica é um dos principais parâmetros que reduz do índice de acidez. Neste trabalho, a razão mássica do etanol para OGR foi variando entre 30 % a 50%, e foi observado que o índice de acidez do biodiesel diminuiu com o aumento da razão mássica do etanol. Experimentos onde se utilizaram razões mássicas superiores, o índice de acidez do biodiesel apresentou menores resultados, devido ao efeito de diluição da concentração do catalisador, no excesso do etanol, estes resultados estão de acordo com os obtidos por Yuttapong et al (2013). Os experimentos realizados com as razões mássicas de 40 % tiveram um índice de acidez em media de 1,8 mgKOH/g e os realizados com razão mássica de 50% culminaram em um índice de acidez em media de 1,22 mgKOH/g, o seja que um incremento de 33,3% na razão mássica levou a uma diminuição de 31,3% no índice de acidez.

A Figura 24 apresenta o efeito resultante do planejamento de experimentos. É possível verificar que a razão mássica de álcool apresenta um efeito superior ao efeito da temperatura, visto pelo ângulo de inclinação da sua reta, ou seja, sua taxa de variação que é maior. Percebe-se que o aumento da razão mássica de álcool é favorável à reação, pois aumenta a conversão de ésteres e verifica-se também que o aumento da temperatura não é favorável à reação, visto que a conversão de ésteres diminuiu na medida em que ela aumenta. Cabe ressaltar que essa última observação é para reações a pressões atmosféricas, essa observação é distinta dos resultados publicados na literatura, devido à configuração do reator, visto que ele não é vedado para controlar o escape de gases por causa da pressão da reação.

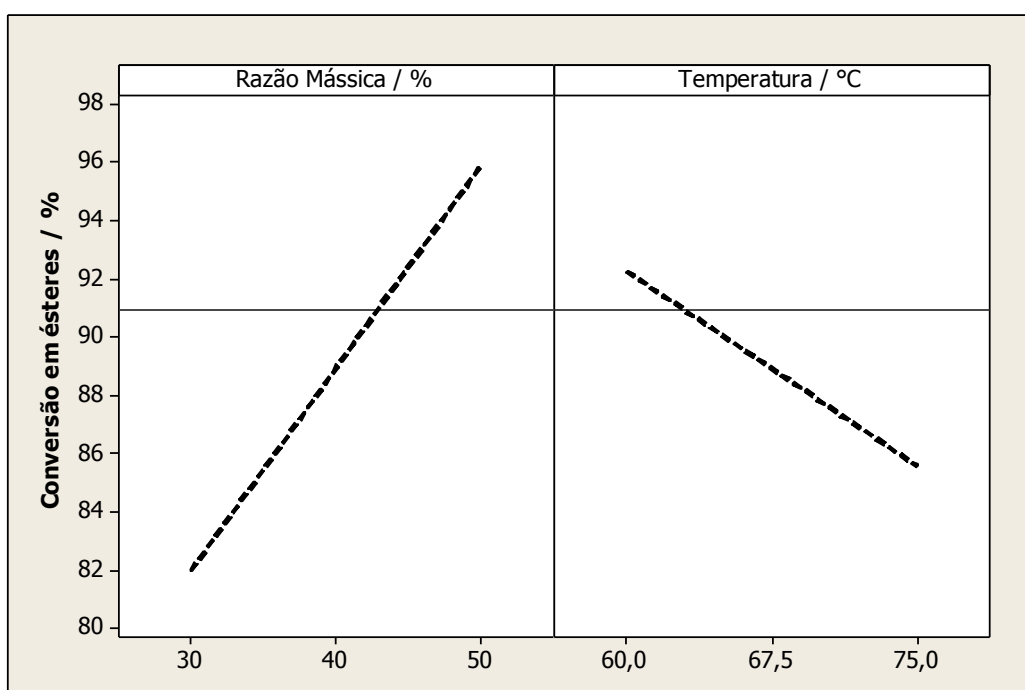


Figura 24 - Gráfico dos efeitos principais.

4.4 EFEITO DA TEMPERATURA DA REAÇÃO

Foi comprovado que o efeito da temperatura representa um papel secundário quando é comparado com o efeito da razão mássica de álcool. Embora a reação de transesterificação possa ser realizada em temperatura ambiente, um incremento na temperatura pode acelerar a reação. No entanto, foi observado que, quando a reação é realizada sem o controle da pressão, altas temperaturas têm um efeito negativo na conversão e no rendimento de ésteres, devido a um aumento da pressão parcial do etanol que diminui sua concentração na reação. Esses resultados são similares aos apresentados por Encinar et al. (2007) e Mendow et al. (2011)

que comprovaram que para temperaturas acima de 60 °C, as conversões dos ésteres não varia significativamente.

As melhores taxas de conversão foram obtidas na faixa entre 60 °C e 67,5 °C. No entanto, esses resultados eram decrescentes na medida em que aumentou a temperatura. Esses resultados são similares aos obtidos por Yin X et al. (2012) que comprovou que a melhor faixa da temperatura de produção de biodiesel a partir de OGR está entre 60 °C e 65 °C.

A reação de transesterificação pode ser realizada em diferentes temperaturas, dependendo das propriedades físicas e químicas do óleo utilizado (PHAN et al., 2008; ZAHIRA YAAKOB et al., 2013). Os experimentos realizados indicaram que na reação de transesterificação, a partir de OGR, temperaturas acima de 60 °C favorecem a reação de saponificação, o que é um resultado indesejável, pois interfere na purificação do biodiesel. Esses resultados são similares aos obtidos por Encinar et al. (2007), Batista (2010) e Mendow et al (2011) que afirmaram que temperaturas próximas ao ponto de ebulição do álcool devem ser evitadas, pois, impedindo a geração de glicerina, além de estimular a saponificação e posteriormente consomem o catalisador se no meio reacional houver ácidos graxos livres.

Foi realizada a análise do efeito das interações dos parâmetros razão mássica de álcool e temperatura da reação em função das duas respostas, conforme mostra a Figura 25. A inclinação das retas indica o efeito das interações na conversão. A linha (1) mostra a variação da conversão quando se trabalha com razão mássica de álcool de 50%, é possível identificar que o efeito da temperatura não é tão expressivo. A linha (2) mostra a variação da conversão quando se trabalha com razão mássica de 40 %, nesta linha o efeito da temperatura é mínimo devido a fato da temperatura ser constante, por isto os valores da conversão só variam no eixo (y) numa proporção mínima. A linha (3) mostra o efeito da conversão quando se trabalha com razão mássica de álcool de 30%, nela pode-se perceber que o efeito da temperatura é maior nessa condição. Então, quando altas e baixas razões mássicas de álcool são utilizadas, com base nos resultados deste estudo, é recomendado utilizar temperaturas mais baixas, visto que os custos da reação a altas temperaturas não agregariam valor significativo ao resultado, desde que a reação seja conduzida sem controle da pressão.

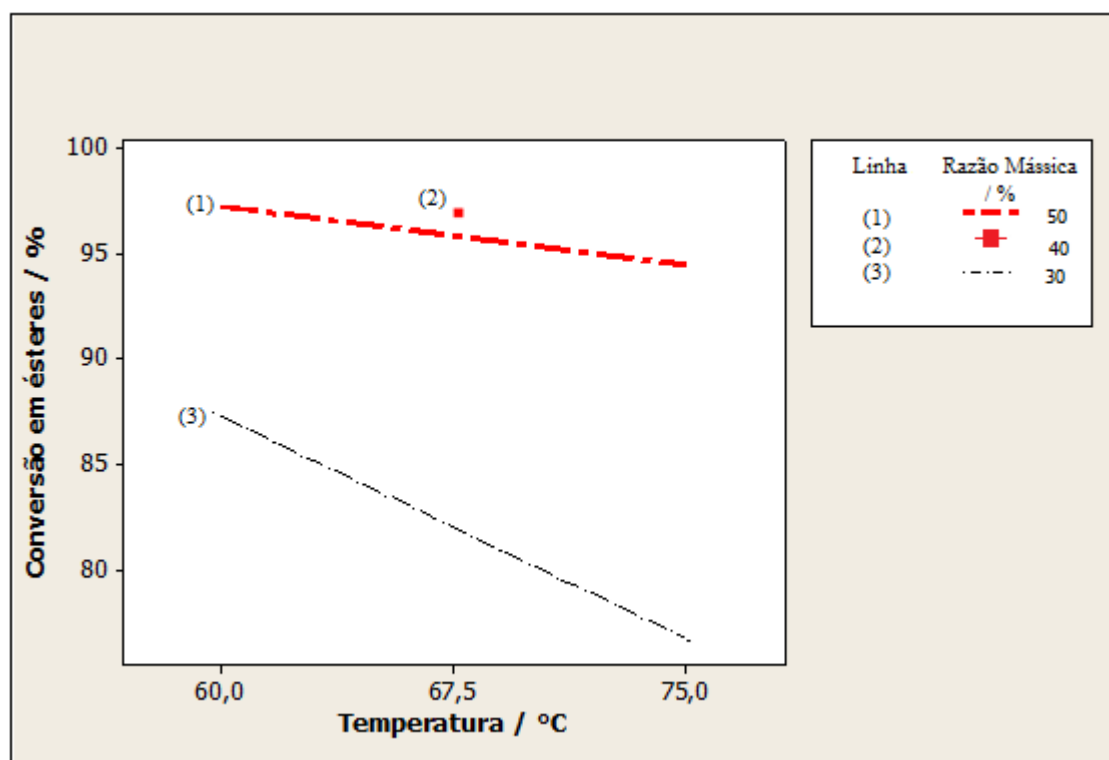


Figura 25 - Gráfico das interações.

A Tabela 41 mostra a conversão em ésteres dos diferentes testes de produção de Biodiesel realizados conforme o planejamento experimental.

Tabela 41 - Porcentagem de conversão de ésteres do biodiesel produzido no laboratório e sua incerteza na medição.

Ensaio	Razão mássica/ (%)	Temperatura/ (°C)	Conversão/ (%)
1	(30±1,4)	(60,0 ± 1,4)	(87,5 ± 2,0)
2	(50±1,4)	(60,0 ± 1,4)	(97,3±2,8)
3	(50±1,4)	(75,0 ± 1,4)	(94,8±2,8)
4	(50±1,4)	(75,0 ± 1,4)	(94,1±2,8)
5	(40±1,4)	(67,5 ± 1,4)	(96,0±2,8)
6	(30±1,4)	(75,0 ± 1,4)	(76,1±2,0)
7	(30±1,4)	(75,0 ± 1,4)	(77,2±2,0)
8	(30±1,4)	(60,0 ± 1,4)	(87,0 ± 2,0)
9	(40±1,4)	(67,5 ± 1,4)	(96,1±2,8)
10	(50±1,4)	(60,0 ± 1,4)	(97,1±2,8)
11	(40±1,4)	(67,5 ± 1,4)	(96,4±2,8)

Na tabela 43 são apresentadas às conversões em ésteres, resultado dos experimentos realizados conforme o planejamento experimental e suas incertezas expandidas, para um nível de confiança de 90%, associadas aos parâmetros de entrada (razão mássica e temperatura da reação) e os resultados obtidos (conversão).

A Figura 26 mostra o gráfico de contorno entre os parâmetros razão mássica de álcool e temperatura da reação e a conversão de ésteres. Nela se observa as áreas em que a conversão de ésteres é obtida à razão da combinação dos parâmetros. Pode-se verificar como a área mais escura estipula o limite para conversões superiores a 96%. Foi identificado que conversões acima desse valor podem ser conseguidas com porcentagem mássica entre 40% e 45% e temperaturas entre 61° C e 67,5° C, indicando que não é necessário utilizar porcentagem mássica e temperaturas muito elevadas na reação para obter esses resultados. Seguindo essa lógica, devem ser estudados os dados próximos ao ponto central para poder analisar melhor o comportamento da conversão desses pontos e, assim, identificar as condições operacionais mínimas nas quais pode ser produzido biodiesel com 96,5% de ésteres.

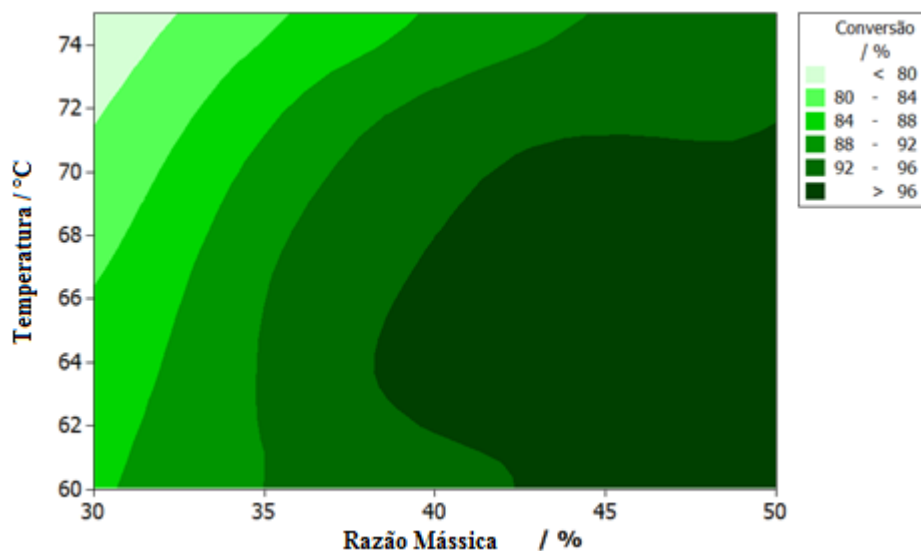


Figura 26 - Gráfico de contorno entre razão mássica temperatura e conversão de ésteres

4.5 EFEITO DA PURIFICAÇÃO

Foram aplicadas duas metodologias para purificação do biodiesel como descritas no item 3.3. Inicialmente, foi adotada a metodologia (1), que além de ter um bom desempenho na diminuição do índice acidez, ela proporcionou um gasto inferior na quantidade total da água

utilizada na purificação do biodiesel, em experiências geradas de publicações anteriores originadas no laboratório de energia e gás (LEN) da Universidade Federal da Bahia (GOMES, 2010b). A metodologia (1) apresenta melhores resultados na purificação de biodiesel. Os resultados apresentados neste trabalho permitiram observar um rendimento maior e um menor gasto no consumo da água. Essa metodologia obteve excelentes desempenhos para a eliminação das impurezas e da glicerina, embora não teve resultados satisfatórios com os experimentos que não tiveram geração de glicerina (experimentos 6 e 7).

Foi observado que após da utilização da metodologia (1) os experimentos tiveram um rendimento em média de 71% em massa, (é para resaltar que estes rendimentos variam em função das condições operacionais definidas no planejamento de experimento) porém, na lavagem dos experimentos 6 e 7, os resultados não foram satisfatórios, devido a formação de muita emulsão e saponificação no processo de purificação, a ponto de ter uma perda total do biodiesel. Em consequência foi utilizada alternativamente a metodologia (2) para purificar os experimentos 6 e 7 que apresentou melhores resultados que na metodologia (1) na lavagem desses experimentos, proporcionando um rendimento final em média de 43% em massa. De acordo com o planejamento experimental, os ensaios 6 e 7 utilizaram uma maior temperatura na reação (75° C), o rendimento dos ésteres, após da lavagem, está relacionado com a cinética da reação de saponificação, em que uma maior temperatura favorece o rendimento dessa reação e, conseqüentemente, o consumo do catalisador; desfavorecendo a reação de transesterificação. A água quente utilizada na metodologia (2) impede a precipitação de ésteres de ácidos graxos saturados e retarda a formação de emulsões com uma ação de lavagem suave.

A quantidade de sabão formado durante o processo de produção do éster etílico é três vezes maior do que a formada durante a metanólise sob condições reacionais semelhantes (MENDOW et al., 2011; ATADASHI et al., 2012). Por isso, é preciso controlar o teor de água do etanol e do OGR para não estimular a formação de sabões que interferem no resultado da reação e na purificação, já que, sua presença de sabões diminui o rendimento do biodiesel.

Os dois processos apresentaram excelente desempenho para a eliminação das impurezas e da glicerina, no entanto, é conhecido que o processo lavagem de biodiesel produzido com catalise homogêneo consome muita água, onde em condições normais são utilizadas 3 vezes a

mais que quantidade do biodiesel (KUSDIANA et al., 2004; JANAUN et al., 2010; ATADASHI et al., 2012). A quantidade de água utilizada na metodologia (1) teve uma média de 3,5 vezes da quantidade do biodiesel nos experimentos na qual foi utilizada, por outra parte, o resultado da utilização da metodologia (2) deixou como resultado um gasto de apenas 4,5 vezes a quantidade de água em relação ao biodiesel. A metodologia (1) permitiu que as quantidades de água utilizada na lavagem fossem muito parecidas aos dados da literatura, essa metodologia não gerou quantidades excessivas de água residual, que é um dos principais inconvenientes a ter em conta no futuro (JARUWAT et al., 2010).

4.6 CARATERIZAÇÃO DO BIODIESEL ANÁLISE DA INCERTEZA

A qualidade do biodiesel produzido é um fator fundamental que condiciona o funcionamento e o tempo de vida de um motor, é essencial garantir um produto de qualidade.

Os melhores resultados da conversão global em ésteres foram obtidos nos experimentos 2 e 10, com conversão de 97,31 % e 97,09 % em ésteres, respectivamente. Entretanto, os experimentos 11 com conversões de 96,44 %, apresentou a melhor condição operacional para a produção de biodiesel a nível industrial, do ponto de vista do consumo de álcool. Nesse experimento, a porcentagem mássica de álcool utilizada na reação foi de 40%, inferior à utilizada nas reações 2 e 10, a qual foi de 50 %. Tais dados estão apresentados na Tabela 42. Por essas razões, foram escolhidos os experimentos 2,10 e 11, para ser caracterizado neste trabalho.

Para determinar a qualidade do combustível produzido foram realizadas diferentes análises físico-químicas no LEN, da Escola Politécnica na Universidade Federal da Bahia, cujos resultados estão apresentados na Tabela 42:

Tabela 42 - Caracterização do biodiesel a partir de OGR pela rota etílica com catalise alcalina e a incerteza na medição das suas características

Características	Biodiesel a partir de OGR e etanol				
	Método	Experimento 2	Experimento 10	Experimento 11	Limites da ANP
Massa específica 20°C/ (kg/m ³)	ASTM D 4052; 1298	(880,3±1,4)	(879,3±1,4)	(880,7 ±0,7)	850-900
Ponto de Fulgor/ (°C)	ASTM D 93	(167,0±3,3)	(171,5±2,2)	(166,0±3,4)	Mín. 100
Viscosidade Cinemática a 40°C/ (mm ² /s)	ASTM D 445	(4,68±0,03)	(4,67 ±0,03)	(4,68 ±0,03)	3,0 a 6,0
Índice de Acidez/ (mg KOH/g)	ASTM D 664	(1,30±0,55)	(1,17±0,68)	(1,89±1,09)	Max 0,5
Teor de água/ (mg/kg)	ASTM D 6305	(125,67±2,15)	(125,87±2,12)	(130,38±2,13)	Max350
Corrosividade ao cobre	ASTM D 130	(1,0±0,7)	(1,0±0,7)	(1,0 ±0,7)	Max 1
Ponto de entupimento/ (°C)	ASTM D 6371	(4,77±2,18)	(4,33±2,19)	(6,67±2,19)	Max 19
Aspecto Visual	---	Claro limpo	Claro limpo	Claro limpo	Anotar

A massa específica é a medida da massa por unidade de volume expressada em quilograma sobre metro cúbico (kg/m³). A massa específica do combustível aumenta geralmente com o aumento do peso molecular das moléculas de combustível (SHAHABUDDIN et al., 2012). Pode-se verificar na Tabela 42 que o valor obtido para a massa específica das amostras de biodiesel analisadas encontra-se dentro da faixa especificada pela ANP. Os valores de medição desse parâmetro para os experimentos 2, 10 e 11 corresponderam a (880,3±1,4) kg/m³, (879,2±1,4) kg/m³ e (880,5±0,7) kg/m³, respectivamente, conforme a Tabela 42.

Esses valores não limitam a sua utilização como biocombustível em motores com ignição por compressão para nenhuma das amostras. Esta característica tem o objetivo de restringir a utilização da matériaprima para a produção de biodiesel. A massa específica exerce uma grande influência em processos como a injeção de combustível e a preparação deste para a ignição automática (TORRES JIMENEZ et al., 2011).

Os pontos de fulgor das amostras de biodiesel analisadas atendem o valor mínimo de 100° C estipulado pela ANP, já que os valores quantificados nesse parâmetro corresponderam a $(167,0\pm 3,3)^{\circ}\text{C}$, $(171,5\pm 2,25)^{\circ}\text{C}$ e $(166,0\pm 3,4)^{\circ}\text{C}$ para os experimentos 2, 10 e 11, respectivamente, conforme a Tabela 42. O ponto de fulgor é a temperatura mais baixa, na qual o combustível, quando é aquecido sobre condições controladas, gera uma quantidade de vapor suficiente para formar uma mistura com o ar que seja capaz de inflamar (GIANOTTO, 2009; MURUGESAN et al., 2009; FILEMON et al., 2011). O ponto de fulgor do biodiesel é superior ao do óleo diesel mineral. Combustíveis com um ponto de fulgor superior a 66° C pode ser considerado como combustíveis mais seguros. Em condições normais o ponto de fulgor do biodiesel é superior a 200° C, temperatura que os classifica como não inflamáveis, portanto, a segurança na sua estocagem é uma vantagem. Essa propriedade é muito importante já que são dados que servem como indicativo necessário para considerar as precauções que devem ser tomadas tanto no momento da transportação como no manuseio do biocombustível (MEHER, SAGAR, NAIK, 2006; SHAHABUDDIN et al., 2012).

A viscosidade é uma propriedade muito importante, relacionada com a utilização do biodiesel em motores diesel com injeção direta. A viscosidade cinemática representa a resistência ao fluxo do biodiesel. O seu controle pretende preservar a característica de lubrificante que tem o combustível nos motores. O valor requerido pela norma EN-14214, a 40° C deve estar compreendida entre 3,5 mm²/s e 6,0 mm²/s. A viscosidade das amostras de biodiesel analisadas no laboratório estão dentro dos limites da ANP. Os valores de medição desse parâmetro corresponderam a $(4,68\pm 0,03)$ mm²/s, $(4,67 \pm 0,03)$ mm²/s, $(4,68\pm 0,03)$ mm²/s para os experimentos 2, 10 e 11, respectivamente, conforme a Tabela 42. Viscosidades superiores à faixa podem levar a um aumento do trabalho da bomba de combustível, além de proporcionar inadequada atomização do combustível, o que levaria o veículo a ter uma combustão incompleta e aumentar a emissão de fumaça e do material particulado (CHRISTOFF, 2007; SHAHABUDDIN et al., 2012; R. ABD RABU et al., 2013). Valores de viscosidade abaixo da faixa limite da ANP podem ocasionar desgaste excessivo nas partes autolubrificantes do sistema de injeção, vazamento na bomba de combustível e danos ao pistão. Segundo Gianotto (2009), essa propriedade física também pode ser utilizada para selecionar o perfil dos ácidos graxos presentes na matériaprima utilizada para a produção de biocombustíveis. Um aumento no tamanho da cadeia ou o grau de saturação do óleo aumenta proporcionalmente sua viscosidade (RABE et al., 2010; MASJUKI et al., 2010; BALAT et al., 2011).

O índice de acidez representa a quantidade de ácidos graxos existentes no biodiesel e está diretamente ligado ao envelhecimento do combustível. O índice de acidez das amostras de biodiesel analisadas estão acima da faixa máxima de 0,5 mg KOH/g estabelecida pela ANP. Os valores quantificados nesse parâmetro corresponderam a $(1,30 \pm 0,55)$ mgKOH/g, $(1,17 \pm 0,68)$ mgKOH/g e $(1,89 \pm 1,09)$ mgKOH/g para os experimentos 2, 10 e 11, respectivamente, conforme a Tabela 42. O óleo de soja apresenta alto teor de ácidos insaturados (linoleico e linolênico), os quais reagem facilmente com o oxigênio atmosférico, promovendo sua rancificação (ZAHIRA YAAKOB et al., 2013). Os combustíveis, que contêm ácidos graxos insaturados com dupla ligação de cadeia longa de hidrocarbonetos têm mais suscetibilidade à oxidação. Portanto, o biodiesel derivado de óleo residual é mais suscetível à oxidação do biodiesel do que o obtido com óleo *in natura*.

O período entre o término da produção do biodiesel e a quantificação de seu índice de acidez foi de 1 ano para os experimentos 2 e 10 dois meses para o experimento 11. Tomando em conta o período que levou fazer as análises, é de se esperar essa tenha sido uma razão importante para que o índice de acidez tenha dado acima do limite, no entanto, se esta análise fosse realizada com menos tempo, poder ia-se ter realmente uma prova de que foi o tempo de armazenagem o fator que interferiu na quantificação do índice de acidez do biodiesel ou não. Por outra parte foi observado que depois de um ano estocado, o índice de acidez da amostra 11 incrementou-se, a medição foi de $(3,98 \pm 1,26)$ mgKOH/g. O tempo de estocagem está relacionado à rancificação do biodiesel. Esses resultados são similares aos obtidos por Srivastava et al. (2000) e Garcia (2006) e Shahabuddin (2012). O índice de acidez pode aumentar com o tempo de estocagem, devido ao contato do biodiesel com a umidade gerada no tempo que é armazenado (ATADASHI ET AL., 2012).

O índice de acidez aumenta, como resultado de um aumento de hidroperóxidos que podem ser ainda oxidados em ácidos. Os ésteres primeiro se oxidam para formar peróxidos, que depois se transformam em reações complexas, incluindo uma divisão em aldeídos mais reativas. Os ácidos também podem ser formados quando existem teores de água no biodiesel, causando a hidrólise dos ésteres de álcoois e ácidos (BOUAID et al., 2009; SHAHABUDDIN et al., 2012). Além do tempo de estocagem, a temperatura também desempenha um papel importante no aumento do índice de acidez. Se o biodiesel é exposto a altas temperaturas de funcionamento, o combustível fica oxidado por causa da alta temperatura, que faz com que as moléculas do biocombustível reajam com o oxigênio do ar, fazendo com que o valor do índice

de acidez aumente. O índice de acidez está associado com a matéria prima utilizada, uma maneira de melhorar este parâmetro é melhorando o índice de acidez do OGR com um pré-tratamento antes da produção. A alta acidez pode reduzir a vida útil das bombas, mangueiras e filtros dos veículos automotores combustíveis.

O teor de água e dos sedimentos são, basicamente, problemas na purificação do biodiesel. Embora o biodiesel geralmente seja considerado insolúvel em água, na verdade, ele contém, consideravelmente, muita mais água do que o diesel. O Biodiesel pode conter até 1500 ppm de água dissolvida, enquanto o combustível diesel normalmente leva apenas cerca de 50 ppm (ATABANIA et al., 2012). As amostras de biodiesel analisadas no laboratório atenderam ao limite máximo de teor de água de 350 mg/kg estipulado pela ANP. Os valores de medição desse parâmetro corresponderam a $(125,67 \pm 2,15)$ mg/kg $(125,87 \pm 2,12)$ mg/kg $(130,38 \pm 2,13)$ mg/kg para os experimentos 2, 10 e 11, respectivamente, conforme a Tabela 42. O nível de teor de água aumenta com o tempo na estocagem. A água, além de promover a hidrólise do biodiesel, resultando em ácidos graxos livres, também está associada à proliferação de micro-organismos e à corrosão em tanques de estocagem com deposição de sedimentos (MASJUKI ET AL., 2010). Segundo Leung et al (2006), o teor de água no biodiesel aumenta a degradação do biodiesel devido à hidrólise, por isso a porcentagem de água deve ser observada durante o armazenamento (PINHEIRO I; COSTA FERREIRAI, SERPA DA CRUZII, 2009).

A corrosividade ao cobre é um parâmetro estabelecido para determinar a capacidade potencial de o combustível causar corrosão em peças metálicas, no motor ou tanque de armazenamento. A Corrosividade ao cobre também é um parâmetro que monitora a presença de ácidos no biodiesel e mostra que a não conformidade com a norma ASTM D 130 está relacionado com o teor de ácidos graxos livres encontrados no biodiesel (GERPEN, SHANKS, PRUSZKO, CLEMENTS, KNOTHE, 2005; DA SILVA FILHO, 2012). A análise da corrosividade ao cobre do biodiesel produzido no laboratório atendeu o limite máximo de 1, estipulado pela ANP. A medição de corrosividade ao cobre foi a mesma para todas as amostras e, por conseguinte, a incerteza expandida foi igual para os três experimentos. O valor da medição desse parâmetro correspondeu $(1,0 \pm 07)$. No entanto a avaliação a incerteza indica que poderia estar ultrapassando os limites especificados pela norma. É recomendado seguir as indicações sugeridas para controlar o índice de acidez e, assim, evitar que o biodiesel, a partir

de OGR, possa corroer as peças metálicas dos motores. Essa medição não tem unidades devido a ser um padrão de comparação.

O ponto de entupimento é considerado a análise mais importante de um combustível, quando este funciona em temperaturas baixas, pois ele influencia diretamente a operação do biocombustível no motor quando este se encontra a baixas temperaturas (GIANOTTO, 2009; MASJUKI ET AL., 2010). Os pontos de entupimento das amostras de biodiesel analisadas neste trabalho atenderam ao limite máximo de 19°C estipulado pela ANP. Os valores de medição desse parâmetro corresponderam a $(4,77 \pm 2,18)^\circ\text{C}$, $(4,33 \pm 2,19)^\circ\text{C}$ e $(6,67 \pm 2,19)^\circ\text{C}$. O ponto de entupimento do biodiesel varia segundo a matériaprima e o álcool utilizado na reação de transesterificação. Esse parâmetro é a temperatura em que o líquido não escoar livremente pelos condutos do motor por causa da refrigeração (DA SILVA FILHO, 2012).

4.7 AVALIAÇÃO DA INCERTEZA

Nesta etapa é apresentada uma comparação entre as medições dos diferentes parâmetros caracterizados, conforme os métodos ASTM e as especificações da ANP. São apresentadas diferentes Figuras e nelas se apreciam as áreas de rejeição e de aceitação, de acordo com os parâmetros e os limites especificados pela ANP 14/2012 e a localização das medições no plano, com os limites inferior (LIA) e superior (LSA) como referência.

A Figura 27 apresenta uma comparação da medição da massa específica dos experimentos 2, 10, 11 e seu limite estipulado pela ANP. O parâmetro apresentou medições de $(880,3 \pm 1,4) \text{ kg/m}^3$, $(879,2 \pm 1,4) \text{ kg/m}^3$ e $(880,5 \pm 0,7) \text{ kg/m}^3$, respectivamente. Com 90% de confiança, pode-se afirmar que o parâmetro para as três amostras está dentro da faixa de medição da norma, a qual está entre 850 kg/m^3 a 900 kg/m^3 .

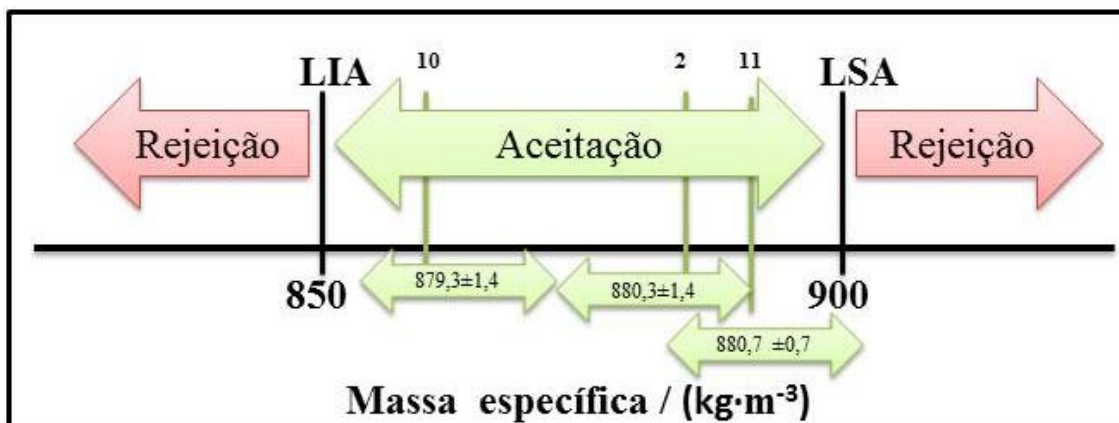


Figura 27 - Comparação da medição do parâmetro Massa específica conforme o limite da ANP

A Figura 28 apresenta uma comparação da medição do ponto de fulgor dos experimentos 2, 10, 11 e seu limite estipulado pela ANP. O parâmetro apresentou medições de $(167,0 \pm 3,3)^\circ\text{C}$, $(171,5 \pm 2,25)^\circ\text{C}$ e $(166,0 \pm 3,4)^\circ\text{C}$, respectivamente. Com 90% de confiança, pode-se afirmar que o parâmetro para as três amostras está dentro da faixa de medição da norma, a qual tem um limite Máximo de 100°C .

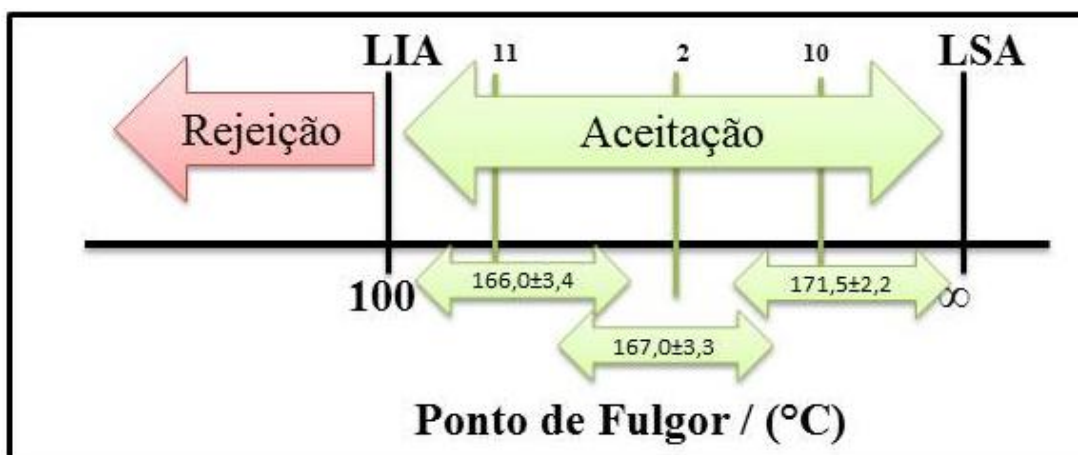


Figura 28 - Comparação da medição do parâmetro Ponto de fulgor conforme ao limite da ANP

A Figura 29 apresenta uma comparação da medição viscosidade cinemática dos experimentos 2, 10 e 11 e seu limite estipulado pela ANP. O parâmetro apresentou medições de $(4,68 \pm 0,03) \text{mm}^2/\text{s}$, $(4,67 \pm 0,03) \text{mm}^2/\text{s}$, $(4,68 \pm 0,03) \text{mm}^2/\text{s}$, respectivamente. Com 90% de confiança, pode-se afirmar que o parâmetro para as três amostras está dentro da faixa de medição da norma, a qual é de $3,0$ a $6,0 \text{mm}^2/\text{s}$.

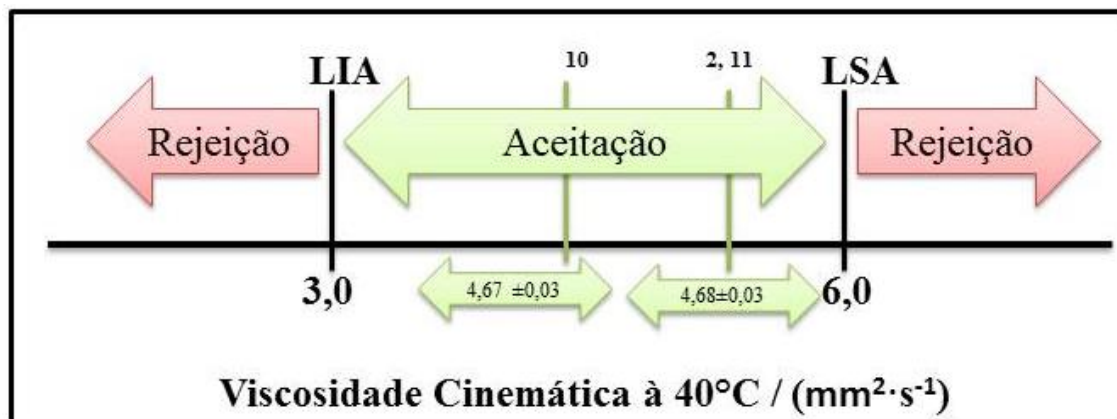


Figura 29 - Comparação da medição do parâmetro viscosidade cinemática conforme ao limite da ANP

A Figura 30 apresenta uma comparação da medição do índice de acidez dos experimentos 2, 10 e 11 e seu limite estipulado pela ANP. O parâmetro apresentou medições de (1,30±0,55) mgKOH/g, (1,17±0,68) mgKOH/g e (1,89±1,09) mgKOH/g, respectivamente. Com 90% de confiança, pode-se afirmar que o parâmetro para as três amostras não está dentro da faixa de medição da norma, a qual tem um limite máximo de 0,5 mg KOH/g.

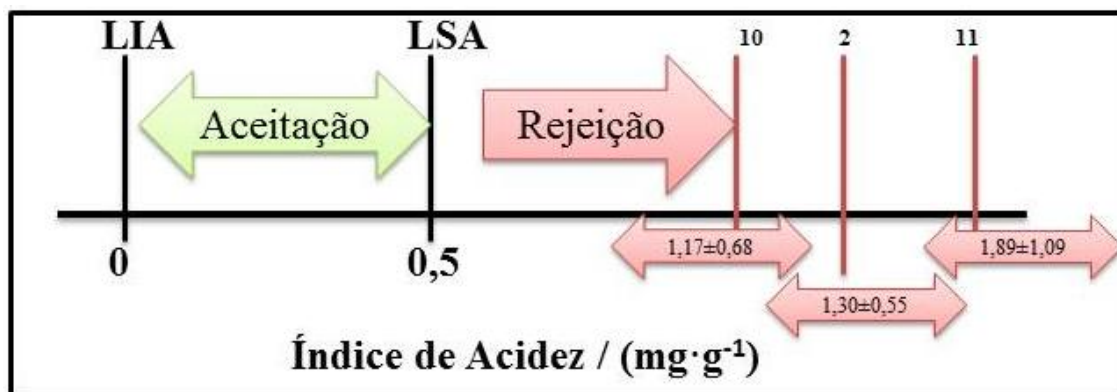


Figura 30 - Comparação da medição do parâmetro índice de acidez conforme o limite da ANP

A Figura 31 apresenta uma comparação da medição do teor de água dos experimentos 2, 10 e 11 e seu limite estipulado pela ANP. O parâmetro apresentou medições de (125,67±2,15) mg/kg (125,87±2,12) mg/kg (130,38±2,13) mg/kg, respectivamente. Com 90% de confiança pode-se afirmar que o parâmetro para as três amostras está dentro da faixa de medição da norma, a qual tem um limite máximo de 350 mg/kg.

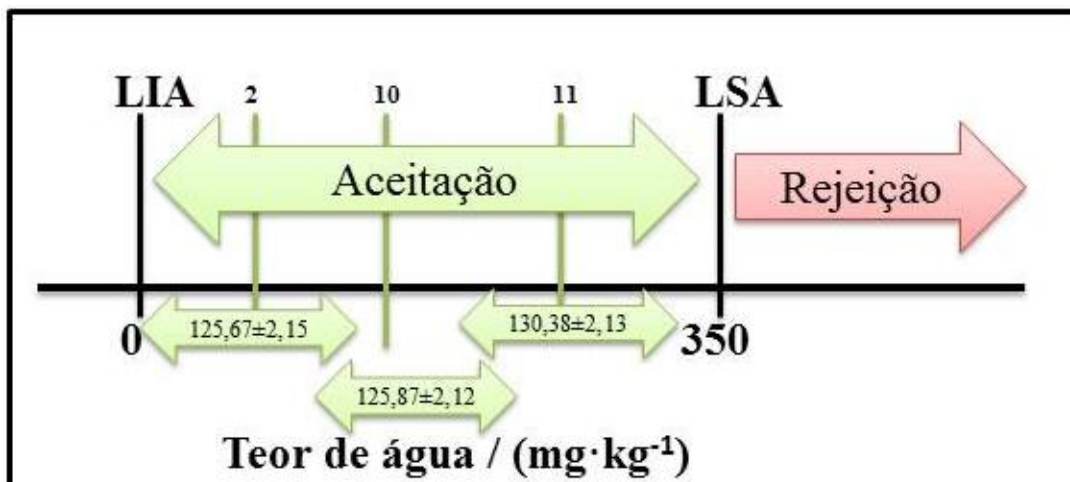


Figura 31- Comparação da medição do parâmetro teor de água conforme ao limite da ANP.

A Figura 32 apresenta uma comparação da medição do ponto de entupimento dos experimentos 2, 10 e 11 e seu limite estipulado pela ANP. O parâmetro apresentou medições de $(4,77\pm 2,18)^\circ\text{C}$, $(4,33\pm 2,19)^\circ\text{C}$ e $(6,67\pm 2,19)^\circ\text{C}$, respectivamente. Com 90% de confiança pode-se afirmar que o parâmetro para as três amostras está dentro da faixa de medição da norma, a qual tem um limite máximo de 19°C .

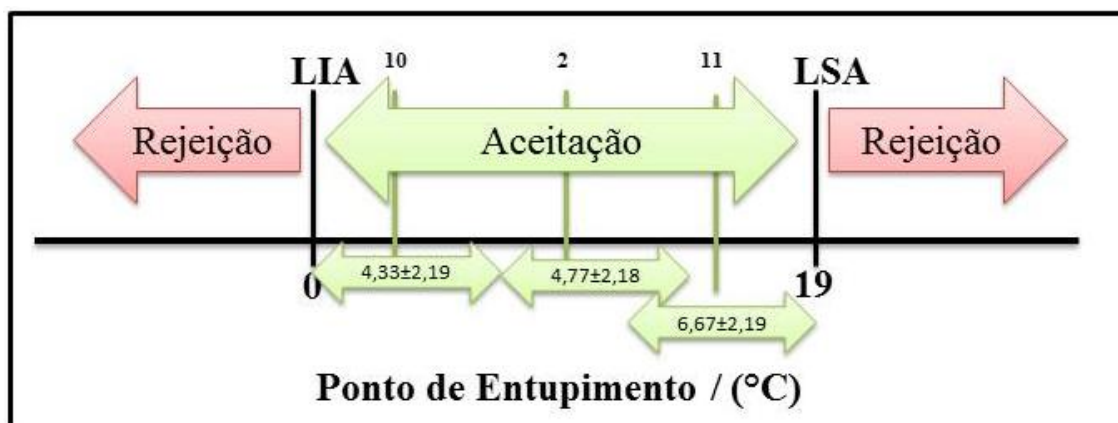


Figura 32 - Comparação da medição do parâmetro Ponto de entupimento conforme o limite da ANP

A Figura 33 apresenta uma comparação da medição da corrosividade ao cobre dos experimentos 2, 10 e 11 e seu limite estipulado pela ANP. O parâmetro apresentou medições de $(1,0 \pm 0,7)$ para os três experimentos. Embora a medição se encontrasse na medida certa, não se pode afirmar com 90% de confiança que a medida está dentro da faixa, pois o seu intervalo de confiança poderia deslocá-lo para o lado de rejeição do plano.

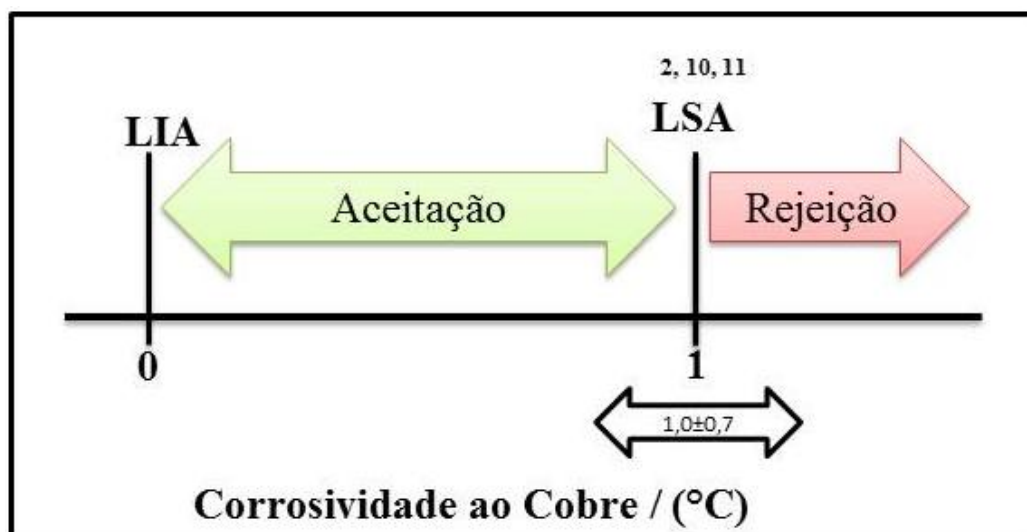


Figura 33 - Comparação da medição do parâmetro corrosividade, conforme o limite da ANP

Mesmo considerando as incertezas dos resultados experimentais apresentados nas figuras 27, 28, 29, 30 e 32, os intervalos de confiança do teor de água, viscosidade cinemática, massa específica, ponto de fulgor, ponto de entupimento dos três experimentos estão totalmente contidos dentro dos limites de aceitação estabelecidos pela ANP 14/2012. Entretanto, o parâmetro índice de acidez apresenta resultados totalmente fora dos limites de aceitação. Já para a corrosividade ao cobre, não se pode afirmar com o nível de confiança estabelecido (90%), se os resultados são aceitáveis ou não, visto que seu intervalo de confiança (0,3 a 1,4) pode estar dentro ou fora do limite de aceitação. Nesse caso, recomenda-se tratar melhor os dados e melhorar a informação, para, assim, conseguir avaliar melhor a incerteza dessa característica. Melhorar o processo também seria outra opção, a compra de melhores aparelhos que permitam ter uma medição mais exata e com uma resolução mais ampla permitiria otimizar a leitura das medições.

Diferente do que normalmente é realizado nas pesquisas de biodiesel, neste trabalho realizou uma análise da avaliação da incerteza às características analisadas. Os estudos de biodiesel normalmente encontrados na literatura, não são apresentados com sua incerteza associada. A não apresentação da incerteza associada ao resultado numérico está em desacordo com a recomendação de que, ao relatar o resultado de uma medição de uma grandeza física, é obrigatório que alguma indicação quantitativa da qualidade do resultado seja dada para que aqueles que o utilizam possam avaliar sua confiabilidade (BIPM, 2008).

5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Na atualidade, a matériaprima predominante na produção dos biocombustíveis são os óleos *in natura*. O cultivo de oleaginosas para produção de biodiesel tem diminuído a oferta de terras férteis para cultivo de alimentos, o que inflaciona o preço dos alimentos. A escolha da matériaprima para produzir biodiesel interfere de forma drástica e direta no custo final. Seguindo essa mesma linha, o OGR aparece como uma matériaprima interessante para a produção de biodiesel e sua utilização como matériaprima potencializa as possibilidades do biodiesel no mercado energético, tornando-o mais competitivo.

A utilização do etanol na produção de biodiesel representa hoje uma grande oportunidade de consolidar o biodiesel como um biocombustível 100% renovável. A mudança do uso do metanol para o etanol na produção de biodiesel no Brasil traria mais geração de emprego, ajudaria a diminuir a dependência da importação do metanol e geraria mais ocupação e renda no campo. A tudo isso se adiciona as melhoras ambientais que envolvem a utilização de biodiesel e, mais ainda, se for produzido pela rota etílica. No entanto o alto custo de produzir biodiesel pela rota etílica na atualidade (devido ao alto custo de equipamentos, maior uso energia elétrica, gás e vapor) poderia ser um uma grande dificuldade para sua aplicação a nível industrial.

Neste trabalho foi produzido biodiesel a partir de OGR pela rota etílica e hidróxido de sódio como catalizador. O biodiesel foi caracterizado e com exceção do índice de acidez, todos os parâmetros analisados (massa específica, ponto de fulgor, ponto de entupimento, teor da água, viscosidade cinemática e corrosividade ao cobre) atenderam as especificações de qualidade perante a norma ANP N°14, DE 11.5.2012. O parâmetro índice de acidez apresenta resultado fora dos limites de aceitação. Neste sentido, será preciso monitorar e controlar o armazenamento do biodiesel, o índice de acidez pode aumentar com o tempo de estocagem, devido ao contato do biodiesel com a umidade gerada no tempo que o biodiesel será armazenado.

Os melhores resultados de conversão global em ésteres foram obtidos nos experimentos 2 e 10 com uma conversão de 97,3 % e 97,1 % em ésteres, respectivamente, cujas condições operacionais foram razão mássica de álcool em relação ao OGR de 50 % e a temperatura de

reação de 60° C. Esses ensaios cumprem com as especificações requeridas pela ANP 14/2012 que exige uma conversão mínima de 96,5 % em ésteres.

Foi observado que um excesso de álcool ajuda na formação de ésteres. O aumento da razão mássica de álcool desloca o equilíbrio na formação dos produtos durante o decurso da reação. Os experimentos realizados com as razões mássicas de 30% de etanol obtiveram conversões em média de 81,29 % em ésteres e os realizados com razão mássica etanol / óleo de 40 % tiveram uma conversão em média de 96,20 % em ésteres, ou seja, um incremento 33,33 % na razão mássica etanol / óleo e obtiveram um incremento de 18,38 % na conversão.

Foi identificado em diferentes testes, que razões molares superiores a 40% dificultam a separação do glicerol, devido a maior interação entre o glicerol e o etanol, diminuindo a eficiência da decantação por gravidade, de modo que o rendimento aparente de ésteres diminui porque parte do glicerol permanece na fase rica em biodiesel. Os testes 2 e 10 com razões mássicas etanol/óleo de 50%, precisaram de maior tempo para a decantação da glicerina. Foi possível visualizar gotículas dispersas no biodiesel no processo de separação de fases, o que aumentou o tempo para sua separação.

Embora a transesterificação possa ser realizada a temperatura ambiente, um incremento na temperatura gera um aumento na cinética da reação. No entanto, temperaturas acima de 67,5° C não favorecem a transesterificação quando é realizada a pressão atmosférica, devido ao aumento da pressão parcial do etanol que diminui sua concentração, afetando a formação dos produtos.

As melhores taxas de conversão foram obtidas na faixa de 60° C a 67,5° C. No entanto, as taxas de conversão decrescem com o aumento a temperatura.

Foi observado que a razão mássica álcool / óleo é um dos principais parâmetros que reduz do índice de acidez. Os experimentos realizados com as razões mássicas de 40 % tiveram um índice de acidez em media de 1,8 mgKOH/g e os realizados com razão mássica etanol / óleo de 50% culminaram em uma conversão média de 1,22 mgKOH/g, o seja que um incremento de 33,3% na razão mássica levou a uma diminuição de 31,3% no índice de acidez.

O produto final obtido foi muito semelhante às características do óleo diesel e, portanto, ésteres etílicos, a partir de OGR, podem ser utilizados como uma alternativa aos combustíveis fósseis e, assim, ajudar a melhorar a competitividade do setor. Porém, fora da especificação.

5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Analisar o grau de pureza e a razão molar do etanol podem ser diminuídos sem que afete a reação, de modo que ajude a otimizar o processo. O excesso de álcool é utilizado na prática para ajudar a formação dos ésteres, deslocando o equilíbrio da reação na formação dos produtos. O grau de pureza do etanol também é um fator determinante na reação, mas essa variável deve ser sempre otimizada, visando sempre a minimizar os custos sem que afete a formação dos ésteres.
- Otimização da produção, de modo que o biodiesel produzido consiga atender as especificações da norma. Proporem-se então estudar o efeito que o pré-tratamento ao OGR tem no índice de acidez final do biodiesel.
- Estudar as condições operacionais próximas ao ponto central (40 % de álcool e 67,5 °C) e analisar o comportamento da conversão, variando razão mássica etanol / óleo e a temperatura de reação, para identificar as condições mínimas em que são obtidas conversões de 96,5 % em ésteres.
- Estudar a catalise heterogênea na transesterificação de OGR pela rota etílica, analisando o efeito na conversão e a eliminação dos passos de pré-tratamento do OGR. Isto possibilita verificar as diferenças do biodiesel produzido com estes catalisadores e os obtidos com a catalise básica.
- Estudar o sistema de coleta de OGR para viabilizar a produção na planta piloto e estudar os efeitos da coleta e sua influência nos custos de produção de biodiesel a nível semi-industrial.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABD RABU, R.; JANAJREH, I.; HONNERY, D. Transesterification of waste cooking oil: Process optimization and conversion rate evaluation. **Energy Conversion and Management** 2013; 65: 764–769.

AHMAD, A.L.; MAT YASIN N.H.; DEREK C.J.C.; LIM, J.K. Microalgae as a sustainable energy source for biodiesel production: a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews** 2011;15(1):584–93.

ALBERTAZZI, A.; G. Jr; SOUSA, A.R. **Fundamentos da metrologia industrial e científica**. Editorial Manole. 2012

ALMEIDA NETO, J. A.; NASCIMENTO, J.C; SAMPAIO, L.A.G ; CHIAPETTI, J; REINALDO S. GRAMACHO, R.S.; CILENE N. SOUZA, C. N; ROCHAL, V.A. **Projeto Bio-combustível: processamento de óleos e gorduras vegetais in natura e residuais em combustíveis tipo diesel**, scielo proceeding An. 3. Enc. Energ. Meio Rural 2003.

ALVES, CARINE. **Otimização do processo de produção de biodiesel a partir de oleaginosas não comestíveis e etanol: análise comparativa da catalise heterogenea e da alcoolise supercritical**. 213f . Dissertação de Mestrado. Salvador : Universidade Federal da Bahia. Programa De Pós-graduação em Engenharia Industrial – PEI 2009

ANH, N.; PHAN, A.; TAN, M.; PHAN. Biodiesel production from waste cooking oils. **Fuel** 2008; 87:3490–3496.

ANP - AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. Disponível em <<http://www.anp.gov.br/>> acesso Julio 2012.

_____- AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. Disponível em <<http://www.anp.gov.br/?pg=64555&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=&cachebust=1369154440770>> acesso em: maio 2013.

ARRUDA, J. B. F.; GUIMARÃES, L. R.; ROCHA, M. S. **Localização De Usinas De Tratamento De Óleos Residuais Urbanos Como Insumo Na Cadeia Produtiva De Biodiesel**. Rio Oil & Gas Expo and Conference 2010.

ARQUIZA AC, BAYUNGAN MC, TAN R. Production of biodiesel and oleochemicals from used frying oil. University of Philippines, Los Baños; 2000.
Disponível em: <www.people.cornell.edu/pages/jaa56>

ATABANIA, A.E.; SILITONGA, A.S.; IRFAN ANJUM BADRUDDINA, T.M.I.; MAHLIAA, H.H.; MASJUKIA; MEKHILEFD, S. A comprehensive review on biodiesel as an alternative energy resource and its characteristics. **Renewable and Sustainable Energy Reviews** 2012; 16: 2070–2093

ATADASHI, I.M.; AROUA, M.K. ; ABDUL AZIZ, A.R.; SULAIMAN, N.M.N. The effects of water on biodiesel production and refining technologies: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. 2012; 16: 3456– 3470

AVLIJA, N.; NAPPI, F. **Collection of used vegetable oil: experiences around Europe**. In: 1st biosire international workshop, Heraklion, Crete. 2009.

BANERJEE, A.; CHAKRABORTY, R. Parametric sensitivity in transesterification of waste cooking oil for biodiesel production. **Resources, Conservation and Recycling** 2009; 53 :490–497.

BALAT, M. Potential alternatives to edible oils for biodiesel production – a review of current work. **Energy Convers Manage** 2011;52(2):1479–92.

BALLOU; RONALD, H. **Logística empresarial: transporte, administração de materiais e Distribuição física**. 5ª ed. Porto Alegre: Bookman. 2006.

BALAT, M.; HAVVA BALAT. Progress in biodiesel processing. **Applied Energy** 2010; 87 :1815–1835.

BENTLEY, R. E. **Uncertainty in Measurement: The ISO Guide**. Technology transfer series monograph n 1, National Measurement Institute of Australia. 2005

BARBOSA, G. N.; PASQUALETTO, A. **Aproveitamento do óleo residual de fritura na produção de biodiesel**. Goiânia. Universidade Católica de Goiás - Departamento de Engenharia -Engenharia Ambiental 2006.

BAS, A.K. BURCU UZUNA; MURAT KILIÇ; NURGÜL ÖZBAY; AYS, E E. PÜTÜNA; ERSAN PÜTÜNC. Biodiesel production from waste frying oils: Optimization of reaction parameters and determination of fuel properties. 2012; 44: 347e351

BATISTA, J. D. S. F. **Produção de biodiesel etílico de óleos e Gorduras residuais (OGR) em reator químico de baixo custo**. 73 f. Dissertação De Mestrado. UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ. 2010.

BERRIOS, M.; SKELTON, R.L. **Comparison of purification methods for biodiesel**. Chem. Eng. J. 2008;144: 459–465.

BIODIESELBR. **O que é biodiesel**.

Disponível em <<http://www.biodieselbr.com/biodiesel/definicao/o-que-e-biodiesel.htm>> acesso em: janeiro de 2012.

BIPM, I.E.C; IFCC, ISO; IUPAC, IUPAP. OIML (2008) **Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM)**. ISO, Geneva, 2008.

BIODIESELBR. **biodiesel** Disponível em <<http://www.biodieselbr.com/biodiesel/definicao/o-que-e-biodiesel.htm>>. Acesso 18 set. 2012.

BOUAID, A.; MARTINEZ, M.; ARACIL, J. Production of biodiesel from bioethanol and Brassica carinata oil: oxidation stability study. **Bioresour. Technol.** 2009;100: 2234–2239.

BOWERSOX, DONALD. Gerenciamento da cadeia de abastecimento e logística. Elsevier 2007.

_____. **Logística Empresarial: O Processo de Integração da Cadeia de Suprimento.** Donald J. Bowersox, David J Closs. 1edição. São Paulo: Atlas, 2007.

BOZBAS, K. Biodiesel as an alternative motor fuel: production and policies in the European Union. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2008;12: 542–52.

BRASIL. CASA CIVIL. **Lei No 11.097, de 13 DE janeiro de 2005.** Dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira; altera as Leis nos 9.478, de 6 de agosto de 1997, 9.847, de 26 de outubro de 1999 e 10.636, de 30 de dezembro de 2002; e dá outras providências.

_____. CASA CIVIL. **RESOLUÇÃO ANP Nº 14, DE 11.5.2012 - DOU 18.5.2012.** Considerando a Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005, que define o biodiesel como um combustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão, que possa substituir parcial ou totalmente o óleo diesel de origem fóssil

_____. Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior, Brasília (MDIC), **Conhecendo o Brasil em Números – Knowing Brazil in Numbers**, Outubro, 2010.

_____. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA). **Relação das unidades produtoras cadastradas no Departamento da Cana-de-açúcar e Agroenergia – Posição 08/02/2010.** Secretaria de Produção e Agroenergia; Departamento da Cana-de-açúcar e Agroenergia; 2010.

CANAKCI, M.; VAN GERPEN, J. Biodiesel production via acid catalysis. *Trans. ASAE* 1999; 42(5): P1203–1210.

CENI, G. ; LERIN, L.A. ; CONTO, J.F.; BRANCHER, V. ; SILVA, P.C.; TONIAZZO, G.; TREICHEL, H. *Enzyme Microb. Technol.* 2010;46: 107–112.

CERNOCH, M.; HAJEK, M.; SKOPAL, F. **Ethanolysis of rapeseed oil – Distribution of ethyl esters, glycerides and glycerol between ester and glycerol phases.** *Bioresour Technol.* 2010; 101: 2071–2075.

CHEN, Y; XIAO, B; CHANG ,J; FU, Y;LV P, WANG, X. Synthesis of biodiesel from waste cooking oil using immobilized lipase in fixed bed reactor. **Energy Conversion and Management** 2009; 50: 668–73.

CHRISTOFF, P. **Produção de biodiesel a partir do óleo residual de fritura comercial.** 86f .Estudo do caso : guaratuba, litoral paranaense. Dissertação de Mestrado. Curitiba : INstituto de tecnologia para o desenvolvimento. Instituto de engenharia do Paraná .2006

CHRISTOFF, P. **Óleo residual de fritura da Associação Vira Combustível (Biodiesel).** 2007

CHESTERFIELD, D. M.; ROGERS, P. L.; AL-ZAINI, E. O.; ADESINA, A. A. Production of biodiesel via ethanolysis of waste cooking oil using immobilised lipase. **Chemical Engineering Journal** 2012; 207–208 701–710.

CLEANDIESEL, **A consciência ecológica na prática. Óleos e gorduras são definidos como substâncias insolúveis (não se misturam com água).** Disponível em: <http://www.cleandiesel.com.br/>. 2008.

CORONADO, C.; DE CARVALHO J.A., YOSHIOKA, J T; SILVEIRA, J. Determination of ecological efficiency in internal combustion engines: The use of biodiesel. **Applied Thermal Engineering** 2009; 29: 1887–1892.

CHITRA, P.; VENKATACHALAM P, SAMPATHRAJAN A. Optimisation of experimental conditions for biodiesel production from alkali-catalysed transesterification of Jatropha curcas oil. **Energy for Sustainable Development** 2005; 9: 13–8.

CVENGROS, J.; CVENGROSOVA, Z. Used frying oils and fats and their utilization in the production of methyl esters of higher fatty acids. **Biomass Bioenergy** 2004; 27: 173–81.

DA COSTA, L. C. A.; LUCENA, A.D; PAULO JOSE ADISSI; PRISCILA ELIDA DE MEDEIROS VASCONCELOS. **Diagnóstico Do Fluxo De Reaproveitamento Do Óleo Vegetal Residual No Município De João Pessoa.** XXXI Encontro Nacional De Engenharia De Produção e Inovação Tecnológica e Propriedade Intelectual: Desafios da Engenharia de Produção na Consolidação do Brasil no Cenário Econômico Mundial 2011.

DA SILVA GUABIROBA; D'AGOSTO, M. A. **Uma Contribuição À Modelagem conceitual Da Coleta De Óleo Residual De Fritura Em Áreas Urbanas Para Produção De Biodiesel.** Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia - COPPE Universidade Federal do Rio de Janeiro 2008.

DA SILVA FILHO, J.B. **Produção de biodiesel etílico de óleos e Gorduras residuais (ogr) em reator químico de baixo custo.** 52f. Dissertação de mestrado. Manaus: Universidade Tecnológica Federal Do Paraná Campus De Curitiba Diretoria de Pesquisa E Pós-Graduação Programa De Pós-Graduação Em Engenharia Mecânica e de Materiais – PPGEM 2010.

DEMIRBAS, A. Progress and recent trends in biodiesel fuels. **Energy Conversion and Management** 2009; 50: 14–34.

DE BONI, L.E. **Tratamento da glicerina bruta e de subprodutos obtidos da reação transesterificação de sebo bovino utilizada pra produção de biodiesel.** 117f. Dissertação de Mestrado. CANOAS: Universidade Luterana do Brasil Programa de Pós-Graduação em Engenharia: Engenharia Ambiente e Materiales. Brasil, 2008.

DEAN, M.; CHESTERFIELD, A.; PETER, L.; ROGERS, B.; ESSAM, O.; AL-ZAINI, A.; ADESOJI, A.; ADESINA, A. Production of biodiesel via ethanolysis of waste cooking oil using immobilised lipase. **Chemical Engineering Journal** 2012 ; 207–208 701–710

DE CARVALHO R.B; OLIVEIRA L; JAMIL G.L. **Gestão Da Informação Aplicada À Logística:** Estudo de Caso de uma Grande Agroindústria Brasileiro -VIII ENANCIB – Encontro Nacional de Pesquisa em Ciência da Informação 2007.

DIAS, J. M.; MARIA, C.M.; ALVIM-FERRAZ, A.; MANUEL, F.; ALMEIDA, B. Comparison of the performance of different homogeneous alkali catalysts during transesterification of waste and virgin oils and evaluation of biodiesel quality. **Fuel** 2008; 87: 3572–3578

HAMILTON, P. **Administração de recursos materiais e patrimoniais**. São Paulo, Ed. Atlas, 2008.

DIB, FERNANDO HENRIQUE. **Produção de biodiesel a partir de óleo residual reciclado e realização de testes comparativos com outros tipos de biodiesel e proporções de mistura em um moto-gerador**. 114 f. Dissertação de Mestrado. São Paulo: Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Brasil. 2010

DORADO, M.P.; BALLESTEROS, E.; MITTELBAACH, M.; LÓPEZ, F.J. Kinetic parameters affecting the alkali-catalyzed transesterification process of used olive oil. **Energy Fuels** 2004;18: 1457–1462.

DEMIRBAS, A. Biodiesel from waste cooking oil via base catalytic and supercritical methanol transesterification. **Energy Convers Manage**. 2009; 50: 923–7.

DENNIS, Y.C. LEUNG, XUAN WU, M.K.H. Leung. A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. **Applied Energy** 2010; 87: 1083–1095

ENCINAR, J.M. ; GONZÁLEZ, J.F.; RODRÍGUEZ, A. Reinales Departamento de Ingeniería Química y Energética. **Fuel Processing Technology** 2007;88:513–522.

EIJCK JV, ROMIJN H. Prospects for jatropha biofuels in Tanzania: an analysis with strategic niche management. **Energy Policy** 2008; 36: 311–25.

EJAZ M SHAHID; YOUNIS JAMAL .Production of biodiesel: A technical review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews** 2011; 15: 4732– 4745.

FELIZARDO, P.; CORREIA, M.J.N.; PAPOSO, I.; MENDES, J.F.; BERKEMEIER R.; BORDADO J.M. Production of biodiesel from waste frying oils. **Waste Manage** 2006; 26: 487–94.

FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. S.; SCABIO, A. Biodiesel de soja - taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia. **Química Nova**, 2005; 28(1):19-23,

FERRÉS, J.D. **O Biodiesel no Brasil e no Mundo**. Belo Horizonte. ABIOVE, 2003

FOGLIA, T.A.; JONES, K.C.; PHILLIPS, J.G. **Determination of biodiesel and triacylglycerols in diesel fuel by LC**. Chromatographia 2005; 62: 115–9.

FILEMON, J. **Biofuels from plant oils**. Available from: <<http://www.aseanfoundation.org/documents/books/biofuel>> 2010.

FONTANA OBERLING D.; OBERMAIER, M.; SZKLO, A.; LE`BRE LA ROVERE e.. Investments of oil majors in liquid biofuels: The role of diversification, integration and technological lock-ins. **Biomass and Bioenergy** 2012; 46: 270-281

FUKUDA, H.; KONDO, A.; NODA, H. Biodiesel fuel production by transesterification of oils. **Bioscience and Bioengineering** 2001; 92: 405-416.

FLEISCHMANN, M.; KRIKKE, H.R.; DEKKER, R.; FLAPPER, S.D.P. A characterization of logistics networks for product recovery. **Omega** 2000;28:653–66.

FRACARI, D. H. **Processo De Extração De Óleos E Produção De Biodiesel Em Miniúsinas** Disponível em:

<http://www.dfbio.com.br/index.php?option=com_content&view=article&id=16:processo-de-extracao-de-oleos-e-producao-de-biodiesel-em-miniúsinas&catid=8:noticias&Itemid=17>. 2012

GARCEZ, C.A.G.; VIANNA, J.N.S. Brazilian biodiesel policy: social and environmental considerations of sustainability. **Energy** 2009; 3: 645–54.

GARCIA, C. M. **Transesterificação de óleos vegetais**. 120f .Dissertação de Mestrado. Sao Paulo:Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química. Brasil p 23 2006.

GERPEN, V.; SHANKS, B.; PRUSZKO ; CLEMENTS; KNOTHE, G. Biodiesel processing and production. **Fuel Processing Technology** 2005; **86** 1097 – 1107

GIANOTTO, V; **Biodiesel A Partir De Gordura Animal**; 2009:17-23

GOMES DA SILVA, J. **Análise da reação de transesterificação etílica do óleo de algodão herbáceo**. Dissertação de Mestrado. Salvador: Universidade Federal da Bahia.Mestrado em Programa de Pós Graduação Em Engenharia Química . Brasil 2010a.

_____; PATERNOSTRO, A. G. ; SILVA, A. ; TORRES, E. A. Planejamento fatorial para redução de água na lavagem do biodiesel etílico de OGR. **COBEQ** 2010b

GUI, M. M.; LEE, K.T.; BHATIA, S. Feasibility of edible oil vs. non-edible oil vs. waste edible oil as biodiesel feedstock. **Energy** 2008; 33: 1646–53.

HOEKMAN S.K. Biofuels in the U.S. challenges and opportunities. **Renewable Energy** 2009; 34: 14–22.

HOCEVAR, L. **Biocombustível de óleos e gorduras residuais – a realidade do sonho**. Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel 2005.

HODA N. Optimization of biodiesel production from cottonseed oil by transesterification using NaOH and methanol, energy sources, part A: recovery. **Util Environ Effects** 2010; 32: 434–41.

HUANG, Y.; WU, J. Analysis of biodiesel promotion in Taiwan. **Renewable and Sustainable Energy Reviews** 2008;12: 2472–83.

IBP, COPPE, COPPEAD, 2007. “**Aspectos Técnicos e Logísticos para a Produção de Biodiesel no Brasil**”. Instituto Brasileiro de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

INCERPI P.H. **Incerteza de medição**– Método Proposto para a análise da Conformidade do produto. Dissertação de Mestrado. Itajubá: Universidade Federal De Itajubá. 2008.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY (IEA). **CO2 emissions from fuel combustion**. Available from: <<http://www.iea.org/co2highlights/co2highlights>>. 2010.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY (IEA). **World energy outlook**. Paris: OECD/IEA; 2009.

ISSARIYAKUL, T.; KULKARNI, M.G.; MEHER, L.C.; DALAI, A.K.; BAKHSHI, N.N. Biodiesel production from mixtures of canola oil and used cooking oil. **Chemical Engineering Journal** 2008;140: 77–85.

JAPAN FOR SUSTAINABILITY (JFS). **CO2 emissions from the Japanese transport sector already decreasing**. Available from: <<http://www.japanfs.org/en/mailmagazine/newsletter/pages/030151.html>>; 2010

JACOBSON, K; GOPINATH, R; MEHER, L.C.; DALAI, A.K. **Solid acid catalyzed biodiesel production from waste cooking oil**. *Appl Catal B Environ* 2008; 85: 86–91.

JANAUN, J.; ELLIS, N. Perspectives on biodiesel as a sustainable fuel. **Renew Sustain Energy Rev** 2010; 14: 1312–20.

JARUWAT, P.; KONGJAO, S.; HUNSOM, M. Management of biodiesel wastewater by the combined processes of chemical recovery and electrochemical treatment. **Energy Convers Manage** 2010; 51: 531–7.

JENA, P.C, RAHEMAN, H.; KUMAR, G.V.P; MACHAVARAM, R. Biodiesel production from mixture of mahua and simarouba oils with high free fatty acids. **Biomass Bioenergy** 2010; 34(8): 1108–16.

JIDON JANAUN; NAOKO ELLIS. Perspectives on biodiesel as a sustainable fuel. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2010; 14 : 1312–1320.

KAFUKU, G.; MBARAWA ,M. Biodiesel production from Croton megalocarpus oil and its process optimization. **Fuel** 2010; 89: 2556–60.

KES, M.C.; TOMAS, K.; KEY. Barriers for bioenergy in Europe: economic conditions, knowhowand institutional capacity, and supply chain coordination. **Biomass and Bioenergy** 2007;31:443–52.

KIRSTI, D.; JON, H. Biofuel chain development in Germany: organisation, opportunities, and challenges. **Energy Policy** 2008; 36: 485–9.

KLEINOVÁ, A.; CVENGROŠ, J. **Utilization of used frying oils/fats in FAME production**. International Petroleum Conference, Bratislava, Slovak Republic, September 2009:21-22.

KNEZ, Ž. **Enzymatic reactions in dense gases**, J. Supercrit. Fluid., 2009; 47(3): 357-372.

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** 2005; 84 : 1059-1065.

KOIZUMI T. **The Japanese biofuel program developments and perspectives**. J Clean Prod doi:10.1016/j.jclepro.2011;04:022.

KUCEK, K. T. **Otimização da Transesterificação Etlíca do Óleo de Soja em Meio Alcalino**. 123 f. Dissertação Mestrado. Curitiba: Universidade Federal do Paraná. Setor de Ciências Exatas, 2004.

KUSDIANA, D.; SAKA, S. Effects of water on biodiesel fuel production by supercritical methanol treatment. **Bioresour Technol** 2004; 91: 289–95.

LACERDA, L. **logística reversa**: uma visão sobre os conceitos básicos e as práticas operacionais. Sargas Competencia em Logistica. 2009

LAM, M.K.; LEE, K.T. Mixed methanol–ethanol technology to produce greener biodiesel from waste cooking oil: abreakthroughforSO42_/SnO2–SiO2catalyst. **Fuel Processing Technology** 2011; 92: 1639–45.

LEN. Laboratório de Energia e Gás Natural Escola Politécnica. Universidade Federal da Bahia. Projeto Biodiesel. Disponível em: <http://www.energia.ufba.br/biodiesel.html#ap>

LEUNG, DYC, GUO, Y. Transesterification of neat and used frying oil: optimization for biodiesel production. **Fuel Processing Technology** 2006;87:883–90.

LEUNG DYC, GUO, Y. Transesterification of neat and used frying oil: optimisation for biodiesel production. **Fuel Process Technol** 2006; 87: 883–90.

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

LIU, K.S. Preparation of fatty acid methyl esters for gas chromatographic analysis of lipids in biological materials. **J Am Oil Chem Soc** 1994;71:1179–87.

LU, H.; LIU, Y.; ZHOU, H.; YANG, Y.; CHEN, M.; LIANG, B. Production of biodiesel from *Jatropha curcas* L. oil. **Computers and Chemical Engineering** 2009; 33: 1091–6.

LUBES, ZIZ; ZAKARIA, M. Analysis of parameters for fatty acid methyl esters production from refined palm oil for use as biodiesel in the single- and two-stage processes. **Malaysian J Biochem Mol Biol** 2009; 17:5–9.

MACEDO, I.C.; SEABRA JEAS, SILVA JEAR. Green house gases emissions in the production and use of ethanol from sugarcane in Brazil: the 2005/2006 averages and a prediction for 2020. **Biomass Bioenergy** 2008; 32: 582–95.

MAIA, F.S.; PIRES, M.M.; ALMEIDA, C.M.; **Identificação da cadeia de produção de biodiesel obtido a partir de óleos e gorduras animais e vegetais residuais**. P319. 2009

MARCHETTI, J. M.; MIGUEL, V. U. ; ERRAZU A. F. Possible methods for biodiesel production. **Renewable Sustainable Energy Review** 2007: 1300– 1311,

MARICATO J.D.M; NORONHA, D.P.; FUJINO, A. **Análise bibliométrica da produção tecnológica em biodiesel**: contribuições para uma política em CT&I .*Perspectivas em Ciência da Informação*, 2010;15(2): 89-107

MARJANOVIC´, A.V.; STAMENKOVIC´, O.S.; TODOROVIC´ , Z.B.; LAZIC´, M.L.; VELJKOVIC´ , V.B. Kinetics of the base-catalyzed sunflower oil ethanolysis. **Fuel** 2010; 89: 665–671.

MASJUKI, H.H. **Biofuel engine**: a new challenge. Inaugural lecture. Malaysia: University of Malaya; 2010.

MATH, M.C.; IRFAN, G. Optimization of restaurant waste oil methyl ester yield. *J Sci Ind Res* 2007; 66, 772–226.

MEHDI ATAPOUR; HAMID-REZA; KARIMINIA. Characterization and transesterification of Iranian bitter almond oil for biodiesel production. **Applied Energy** 2011; 88: 2377–2381

MEHER; SAGAR; NAIK. Technical aspects of biodiesel production by transesterification – a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 2006.;10(3): 248-268.

MENDOW, G. ; VEIZAGA, N.S. ; SÁNCHEZ, B.S. ; QUERINI, C.A. Biodiesel production by two-stage transesterification with ethanol by washing with neutral water and water saturated with carbon dioxide. **Bioresource Technology** 2012; 118: 598–602.

MENDOW, G., VEIZAGA, N.S., QUERINI, C.A., Ethyl ester production by homogeneous alkaline transesterification: influence of the catalyst. **Bioresour Technol.** 2011;102: 6385–6392.

MENG, X.; CHEN, G.; WANG, Y. Biodiesel production from waste cooking oil via alkali catalyst and its engine test. **Fuel Process Technol** 2008; 89: 851–7.

MEIRELLES, F.; **Biodiesel e o impulso ao Agronegócio**, 2003.

MICHEL, V. **Biodiesel** Tetra Pak Brasil. 2006

MICHEL, V. **BIODIESEL**. Especialista de meio Ambiente.Tetra Pak Brasil. 2010

MURUGESAN, A; UMARANI, C; CHINNUSAMY, T.R.; KRISHNAN, M.; SUBRAMANIAN, R.; NEDUZCHEZHAIN, N. Production and analysis of bio-diesel from non-edible oils – a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews** 2009;13(4): 825–34.

NAG, A. **Biofuels refining and performance**. McGraw Hill; 2008.

NARASIMHARAO, K.; SUSANTA, K. M.; MANO, M. Spent Coffee Grounds as a Versatile Source of Green Energy. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. 2008; 56 (24): 11757-11760

Neto P.R.C.; Rossi L.F.S.; Sagonel G.F. ; Ramos L.P. Produção de biodiesel alternativo ao óleo diesel através de transesterificação de soja usado em frituras. **Química Nova**, p 23. 2000

NIRAJ KUMAR A.N.; VARUN, B.; SANT RAM CHAUHAN B. Performance and emission characteristics of biodiesel from different origins: A review **Renewable and Sustainable Energy Reviews** 2013; 21: 633–658.

ORCHARD, B.; JON, D; JOHN, C. **Developments in biofuel processing technologies**. World Pumps 2007; 487: 24–8.

PADULA, A.D.; SILVEIRA S. M.; FERREIRA, L.; BORENSTEIN, D. The emergence of the biodiesel industry in Brazil: Current figures and future prospects. **Energy Policy** 2012; 44: 395–405

PAN, S.Y.; Zhang, Y.; Yu, Y.F.; Yang, S.Y.A. Comparative and analytical study of the organizational structure of biomass supply logistics based on transaction cost. **Logistics Technology** 2010; 29(1): 106–8.

PARENTE, E. JR., BRANCO, P. T. C. “**Análise Comparativa entre Etanol e Metanol Visando Utilização como Coadjuvante Químico na Produção de Biodiesel.**” 2003

PARENTE, E. J. S. **Biodiesel**: Uma aventura tecnológica num país engraçado. Fortaleza: Unigráfica, 2003.

PEREIRA, S. S.; JOAQUIM E.A. Seabra Environmental benefits of the integrated production of ethanol and biodiesel. **Applied Energy** 2013; 102: 5–12

PETROBRÁS. Disponível em <<http://www.petrobras.com.br/pt/energia-e-tecnologia/fontes-de-energia/biocombustiveis/>>, acesso 2012:

PHAN, A.N; PHAN, T.M. **Biodiesel production from waste cooking oils**. Fuel 2008; 87: 3490–6.

PINHEIRO, I; COSTA FERREIRAI S.; SERPA DA CRUZII R. PARÂMETROS DE QUALIDADE E MÉTODOS ANALÍTICOS. **Quim. Nova**, 2009; 32(6): 1596-1608.

PLEANJAI, S; GHEEWALA, S.H.; GARIVAIT, S. Greenhouse gas emissions from production and use of used cooking oil methyl ester as transport fuel in Thailand. **Journal of Cleaner Production** 2009;17: 873–6.

PORTELA, H. E. **Avaliação técnico-econômica de um empreendimento produtivo de biodiesel**. 203f .Dissertação de Mestrado. Salvador: Universidade Federal da Bahia, Escola Politécnica, Brasil 2008.

PROVE. **Estruturação e Modelagem Funcional**. Programa de Reaproveitamento de Óleos Vegetais do Estado do Rio de Janeiro, RJ, Brasil.2007.

PUGAZHVADIVU, M.; JEYACHANDRAN, K. Investigations on the performance and exhaust emissions of a diesel engine using preheated waste frying oil as fuel. **Renewable Energy** 2005; 30: 2189–202.

RABE, E.L.M. **Jatropha oil in compression ignition engines, effects on the engine, environment and Tanzania as supplying country.** Eindhoven: Eindhoven University of Technology; 2010.

RAMADHAS, A.S. **Biodiesel production technologies and substrates.** In: Pandey A, editor. Handbook of plant-based biofuels. Boca Raton (FL, USA): CRC Press, Taylor & Francis Group; 2008.

RASHID, U; ANWAR, F; MOSER, B.R.; ASHRAF, S. Production of sunflower oil methyl esters by optimized alkali-catalyzed methanolysis. **Biomass Bioenergy** 2008; 32: 1202–5.

REN21. **Renewables 2010 global status report.** Paris: GTZ, REN21 Secretariat; 2010.

RENEWABLE ENERGY POLICY NETWORK, 2012. **Renewables Global Status Report.** Disponível em <WWW.ren21.net.> acesso em 21 maio 2013

RIBEIRO P.C. **Estudo Biodiesel: Um Novo Combustível Para O Brasil.** Diretório internacional publico, Relações internacionais, 2005.

RINALDI, R.; GARCIA,C.; MARCINIUK,L.L. ROSSI, A V. Síntese de biodiesel: uma proposta contextualizada de experimento para laboratório de química geral. **Quím. Nova** vol.30 no.5 São Paulo Sept./Oct. 2007

ROGERS, D.S.; TIBBEN-LEMBKE R.S. Going backwards: *reverse logistics trends and practices.* Reno. **Reverse Logistics Executive Council**, 1998.

SABESP. **Programa de Reciclagem de Óleo de Fritura da Sabesp.** 2010

SAIFUDDIN N, CHUA, K.H. Production of ethyl ester (biodiesel) from used frying oil: optimization of transesterification process using microwave irradiation. **Malaysian J Chem** 2004; 6:77–82.

SALES, A. S. F.; FERREIRA, M. L. Gestão Estratégica da Informação na Logística. **Reúna. Revista de Economia da UNA**, 2000;7(2): 25-34

SEABRA JEAS, MACEDO, I.C.; CHUM, H.L.; FARONI, C.E; SARTO, C.A. Life cycle assessment of Brazilian sugarcane products: GHG emissions and energy use. **Biofuels, Bioprod Bioref** 2011; 5: 519–32.

SHAHABUDDIN, M.; KALAM, M.A.; MASJUKI, H.H.; BHUIYA, M.M.K.; MOFIJUR, M. An experimental investigation into biodiesel stability by means of oxidation and property determination. **Energy** 2012; 44: 616-622

SHARMA, Y.C; SINGH, B. Development of biodiesel: current scenario. **Renew Sustain Energy Rev** 2009;13 (6–7):1646–51.

_____; BHASKAR, SINGH. An ideal feedstock, kusum (*Schleichera triguga*) for preparation of biodiesel: Optimization of parameters. **Fuel** 2010; 89: 1470–1474

SILVA, M.S. **Biodiesel no Estado da Bahia: potencialidades, entraves e ações indutoras** **Biodiesel no Estado da Bahia: potencialidades, entraves e ações indutoras**. Dissertação de Mestrado. Salvador. Universidade Do Salvador (UNIFACS) - Programa de Pos-graduação Em Engenharia Mestrado em Regulação da Indústria de Energia. 2008.

SILVEIRA, L. T.; BARTHOLOMEU, D. B.; **Artigo: Impactos do Programa Nacional do Biodiesel na Economia Brasileira: uma aplicação do modelo Minimal de Equilíbrio Geral (SOBER)**, ESALQ/USP, São Paulo, 2.005.

Sinha, Shailendra; Avinash Kumar Agarwal, Sanjeev Garg. Biodiesel development from rice bran oil: Transesterification process optimization and fuel characterization. **Energy conversion and Management** 2008; 49: 1248–1257

SINGH, S.P; SINGH, D. Biodiesel production through the use of different sources and characterization of oils and their esters as the substitute of diesel: a review. **Renew Sustain Energy Rev** 2010;14(1): 200–16.

SINGHABHANDHU, A.; TEZUKA, T. Prospective framework for collection and exploitation of waste cooking oil as feedstock for energy conversion. **Energy** 2010; 35:1839–47.

SRIVASTAVA, A.; PRASAD, R. **Triglycerides based diesel fuels**. *Renew Sustain Energy* 2000; 4: 111–31.

STEENBERGHEN, T; LÓPEZ, E. Overcoming barriers to the implementation of alternative fuels for road transport in Europe. **Journal of Cleaner Production** 2008;16: 577–90.

TAN, K.T.; LEE, K.T.; MOHAMED, A.R. Potential of waste palm cooking oil for catalyst-free biodiesel production. **Energy** 2011; 36: 2085–8.

TÂNIA RODRIGUES PEREIRA RAMOS, MARIA ISABEL GOMES, ANA PAULA BARBOSA-PÓVOA. Planning waste cooking oil collection systems. **Waste Management** 2013.

The Pew Charitable Trusts. **Worldwide action on global warming**. Available from: <[http://www.pewtrusts.org/uploadedFiles/wwwpewtrustsorg/FactSheets/Global warming/world%20wide%20actiosnpdf](http://www.pewtrusts.org/uploadedFiles/wwwpewtrustsorg/FactSheets/Global%20warming/world%20wide%20actiosnpdf)>. 2011

TIWARI, A.K.; KUMAR, A.; RAHEMAN, H. Biodiesel production from jatropha oil (*Jatropha curcas*) with high free fatty acids: an optimized process. *Biomass and Bioenergy* 2007; 31: 569–75.

TORRES-JIMENEZ E.; JERMAN, MS.; GREGORC, A.; LISECI ; DORADO, M.; KEGL B. Physical and chemical properties of ethanol–diesel fuel blends. **Fuel** 2011; 90(2):795–802

UPHAM, P; THORNLEY, P.; TOMEI, J.; BOUCHER, P. Substitutable biodiesel feedstocks for the UK: a review of sustainability issues with reference to the UK RTFO. **Journal of Cleaner Production** 2009;17: S37–45.

U.S. Energy Information Administration (EIA). **International energy outlook 2010**. Available from: <<http://www.eia.doe.gov/oiaf/ieo/pdf/0484%282010%29.pdf>>; 2010a

_____. **Annual energy review (AER), international energy**. Available from: <http://www.eia.gov/emeu/aer/inter.html;2010b>

VALLE, S.; TORRES, S. **Biodiesel** Disponível em <<http://clippingmp.planejamento.gov.br/cadastrros/noticias/2012/8/30/importacoes-de-diesel-devem-dobrar-ate-2014>> acesso em 18 set. 2012.

VAN DEN WALL BAKE J.D.; JUNGINGER, M.; FAAIJ, A.; POOT, T.; WALTER, A. Explaining the experience curve: cost reductions of Brazilian ethanol from sugarcane. **Biomass Bioenergy** 2009;33:644–58.

WAN OMAR WNN, SAIDINA AMIN NA. Optimization of heterogeneous biodiesel production from waste cooking palm oil via response surface methodology. **Biomass and Bioenergy** 2011; 35: 1329–38.

WANG, Y.; OU, S.; LIU, P; XUE, F.; TANG, S. Comparison of two different processes to synthesize biodiesel by waste cooking oil. *Mol Catal A: Chem* 2006;252:107–12.

WEST, A.H.; POSARAC, D.; ELLIS, N. Assessment of four biodiesel production processes using HYSYS Plant. **Bioresour Technol** 2008; 99: 6587–601.

WEN, D.; JIANG, H.; ZHANG K. **Supercritical fluids technology for clean biofuel production**. *Prog Nat Sci* 2009; 19: 273–84.

YIN, X.; MA, H.; YOU Q.; WANG, Z.; CHANG, J. Comparison of four different enhancing methods for preparing biodiesel through transesterification of sunflower oil. **Applied Energy** 2012; 91: 320–5.

YUAN, X.; LIU J.; ZENG, G.; SHI, J.; TONG, J.; HUANG, G. Optimization of conversion of waste rapeseed oil with high FFA to biodiesel using response surface methodology. **Renew Energy** 2008; 33: 1678–84.

YUTTAPONG TANAWANNAPONG, AMARAPORN KAEWCHADA, ATTASAK JAREE. Biodiesel production from waste cooking oil in a microtube reactor. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry** 2013;19: 37–41.

XIANGMEI, M.; GUANYI, C.; YONGHONG, W. Biodiesel production from waste cooking oil via alkali catalyst and its engine test. **Fuel Processing Technology**. 2008; 89: 851– 857.

Yusup S, Khan MA. Base catalyzed transesterification of acid treated vegetable oil blend for biodiesel production. **Biomass Bioenergy** 2010; 34(10):1500–4.

ZAHIRA YAAKOB; MASITA MOHAMMAD, MOHAMMAD ALHERBAWI; ZAHANGIRALAM ; KAMARUZAMAN SOPIAN. Overview of the production of biodiesel from Waste cooking oil. **Renewable and Sustainable Energy Reviews** 2013; 18: 184–193.

ZHANG YONG; BAO XIANGTAI; REN GANG; CAI XIAOHUAA; LI JIAN. Analysing the status, obstacles and recommendations for WCOs of restaurants as biodiesel feedstocks in China from supply chain' perspectives. **Resources, Conservation and Recycling** 2012; 60: 20–37.