

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**BIODIESEL DE SEBO: AVALIAÇÃO DE PROPRIEDADES E
TESTES DE CONSUMO EM MOTOR A DIESEL**

MARIA SILVANA ARANDA MORAES

Dissertação de Mestrado

Porto Alegre, Janeiro de 2008

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

MARIA SILVANA ARANDA MORAES

**BIODIESEL DE SEBO: AVALIAÇÃO DE PROPRIEDADES E
TESTES DE CONSUMO EM MOTOR A DIESEL**

Dissertação apresentada como requisito
parcial para a obtenção do grau de mestre
em Química

Porto Alegre, Janeiro de 2008.

A presente dissertação foi realizada inteiramente pela autora, exceto as colaborações as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre maio de 2006 e janeiro de 2008, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob a Orientação da Professora Doutora Elina Bastos Caramão e Co-Orientação da Professora Doutora Maria Regina Alves Rodrigues. A dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Química pela seguinte banca examinadora:

Dr. Dra. Maria de Lurdes Dias Lay

Prof^a. Dra. Márcia Martinelli

Prof. Dr. Rogério Antônio Freitag

Prof^a. Dra. Elina Bastos Caramão
Orientadora

Prof^a. Dra. Maria Regina Alves Rodrigues
Co-Orientadora

Maria Silvana Aranda Moraes

Os experimentos são a única maneira de
conhecer aquilo que temos à nossa disposição;
o resto é teoria e imaginação.

Max Planck

AGRADECIMENTOS

Quando finalizamos um projeto, observamos que vários nomes contribuíram para que ele pudesse ser realizado. Então, gostaria de agradecer a todos aqueles que de alguma forma contribuíram e fizeram parte deste trabalho, que constituiu uma fase importante da minha vida.

Primeiramente, agradeço a presença de Deus na minha vida, pois sem ele não chegaria a lugar algum.

Faço também alguns agradecimentos importantes e especiais:

A minha querida mãe, pelo amor e apoio incondicional, pela confiança e também por muitas orações dedicadas à minha vida acadêmica.

Ao meu querido pai, que em vida sempre me incentivou e não mediu esforços para que eu pudesse chegar onde estou hoje e, mesmo não estando mais aqui, para compartilhar deste momento, está presente no meu pensamento.

A professora Dra. Elina Bastos Caramão, pela orientação, por ter me recebido em seu grupo, pelo apoio e paciência, pela tranquilidade transmitida em momentos difíceis e por ter contribuído para o meu crescimento profissional tornando possível a realização deste trabalho.

A professora Dra. Maria Regina Alves Rodrigues, pela co-orientação, amizade, incentivo e confiança ao ter me encaminhado para UFRGS. Também por ter me apresentado o tema e demonstrado compreensão e paciência me encorajando nas dificuldades encontradas.

Aos Professores doutores Márcia Martinelli e Renato Cataluña pela atenção e por disponibilizarem seus laboratórios, proporcionando a realização de algumas etapas da minha pesquisa.

A doutoranda Eliana Menezes pela contribuição em uma parte importante dos meus experimentos.

Aos meus amigos Flaviana Damasceno e Marcelo Migliorini, pelo companheirismo, apoio, incentivo, amizade, paciência e por terem compartilhado comigo muitos momentos, alguns agradáveis outros estressantes.

Aos meus amigos Alisson, Carlos, Carmen, Jucimara e Leonardo que mesmo eu estando um pouco afastada continuaram sendo meus amigos verdadeiros, demonstrando muito carinho, compreensão e me apoiando sempre que foi preciso.

As amigas Laiza Canielas Krause, Luiza Placidina Luz e Kátia Castagno pelo imenso carinho e amizade demonstrados durante este período e por terem me recebido no início desta fase.

Aos colegas e amigos Patrícia Schossler, Márcia Brasil e Fernando Georges por me auxiliarem em certos momentos do mestrado e facilitarem a execução de algumas tarefas no laboratório.

Aos colegas Rogério Zen Petersen, João Bastos Caramão, Maria Inês Soares Melecchi e Jorge Lima Brasil pela “grande força” durante os transportes dos combustíveis utilizados.

As amigas do “grupo do biodiesel” Michele Cunha e Candice Faccini pela companhia e coleguismo durante a realização de algumas tarefas em grupo e também por muitas risadas ao longo deste período.

A todos os colegas do Laboratório pela convivência, amizade e colaboração oferecidas ao longo deste trabalho.

Ao CNPq pela bolsa de estudos.

Ao CEFET-RS pela disponibilidade de realização de análises.

Ao LABCOMB pelo fornecimento do diesel metropolitano e realização de algumas análises.

A rede MEGAPETRO e BUFFON pelo suporte oferecido para a construção da planta-piloto.

SUMARIO

	Pág.
DECLARAÇÃO DE AUTORIA E ORIENTAÇÃO.....	ii
DEDICATÓRIA.....	iii
AGRADECIMENTOS.....	iv
SUMÁRIO.....	vi
LISTA DE FIGURAS.....	viii
LISTA DE TABELAS.....	ix
ABREVIATURAS, FÓRMULAS E SIGLAS.....	x
RESUMO.....	Xi
ABSTRACT.....	xii
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1 Óleos vegetais como combustíveis.....	5
2.2 Biodiesel como combustível.....	6
2.3 Biodiesel de gordura animal.....	7
2.4 Emissões de poluentes.....	9
2.5 Propriedades físicas e químicas da matéria-prima e do biodiesel	11
2.5.1 Índice de acidez	11
2.5.2 Índice de iodo.....	11
2.5.3 Teor de sódio, potássio e sabões.....	13
2.5.4 Densidade.....	14
2.5.5 Viscosidade cinemática.....	15
2.5.6 Ponto de fulgor.....	17
2.5.7 Ponto de entupimento.....	17
2.5.8 Faixa de destilação.....	18
2.5.9 Número e índice de cetanos.....	19
2.6 Objetivos deste Trabalho.....	23
2.6.1 Objetivo geral.....	23
2.6.2 Objetivos específicos.....	23
3 PARTE EXPERIMENTAL.....	24
3.1 Amostras.....	25
3.2 Solventes e reagentes.....	25
3.3 Produção de biodiesel a partir da gordura bovina.....	25
3.4 Caracterização do biodiesel de gordura animal.....	27
3.4.1 Análise qualitativa do sebo bovino e do biodiesel.....	27

	Pág.
3.4.2	Determinação dos ésteres metílicos totais..... 28
3.4.3	Determinação do metanol residual..... 29
3.4.4	Análise quantitativa do biodiesel de sebo bovino..... 31
3.5	Preparo das formulações diesel/biodiesel..... 33
3.6	Propriedades físicas e químicas do biodiesel e das formulações diesel/biodiesel..... 34
3.6.1	Índice de iodo..... 35
3.6.2	Índice de acidez..... 35
3.6.3	Teor de sabões..... 36
3.6.4	Teor de sódio e potássio..... 37
3.6.5	Índice de cetano..... 37
3.7	Testes em motor..... 39
3.7.1	Entalpia de combustão..... 41
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES..... 42
4.1	Caracterização cromatográfica da matéria-prima e do biodiesel..... 43
4.1.1	Análise qualitativa do sebo bovino e do biodiesel..... 43
4.1.2	Determinação dos ésteres metílicos totais e metanol residual..... 44
4.1.3	Análise quantitativa do biodiesel de sebo bovino..... 44
4.2	Propriedades físicas e químicas do biodiesel e das formulações diesel/biodiesel.. 46
4.2.1	Propriedades analisadas apenas para a matéria prima e biodiesel puro 46
4.2.1.1	Índice de iodo..... 48
4.2.1.2	Índice de acidez..... 49
4.2.1.3	Teor de sódio, potássio e sabões..... 49
4.2.2.	Propriedades analisadas para biodiesel puro e suas misturas com diesel 50
4.2.2.1	Densidade (a 20°C)..... 50
4.2.2.1	Viscosidade cinemática..... 53
4.2.2.3	Índice de cetano..... 54
4.2.2.4	Ponto de fulgor..... 56
4.2.2.5	Ponto de entupimento..... 57
4.2.2.6	Faixa de destilação..... 59
4.3	Testes no motor..... 60
5	CONCLUSÕES 62
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS..... 64
	PROPOSTAS DE ATIVIDADES FUTURAS 70
	ANEXOS..... 72

LISTA DE FIGURAS

	Pag.
Fig. 1: Reação de Transesterificação dos Triglicerídeos.....	2
Fig. 2: Fotografias do reator da usina-piloto de biodiesel: a) visão geral do reator/decantador; b) detalhe dos visores do reator.....	26
Fig. 3: Fotografia das amostras de biodiesel de sebo bovino, diesel metropolitano e de uma mistura diesel/biodiesel.....	34
Fig. 4: (a) Fotografia do motor a diesel Toyama modelo T 70F usado nos testes de consumo específico do biodiesel e das formulações diesel/biodiesel e (b) Fotografia do sistema de cilindros para alimentação de combustível com a célula de carga para medir a vazão mássica	40
Fig. 5: Cromatogramas (GC/MS) do sebo bovino (a) e do biodiesel (b)	43
Fig. 6: Cromatograma (GC/MS) para o biodiesel de sebo bovino.....	45
Fig. 7: Dados da densidade para diesel metropolitano (B0), biodiesel (B100) de sebo e misturas.....	52
Fig. 8: Variação da viscosidade cinemática para diesel metropolitano (B0), biodiesel (B100) de sebo e misturas.....	53
Fig. 9 Índices de cetanos calculados para diesel metropolitano (B0), biodiesel (B100) de sebo e misturas.....	55
Fig. 10: Dados de ponto de fulgor para diesel metropolitano (B0), biodiesel (B100) de sebo e misturas	57
Fig. 11: Dados de ponto de entupimento para diesel metropolitano (B0), biodiesel (B100) de sebo e misturas	58
Fig. 12 Temperaturas de destilação para diesel metropolitano (B0), biodiesel (B100) de sebo e misturas	59
Fig. 13 Testes de consumo específico do diesel, biodiesel e formulações diesel/biodiesel em um motor Toyama monocilíndrico.....	60

LISTA DE TABELAS

	Pag.
Tabela I: Índice de iodo de alguns ésteres metílicos de origem vegetal encontrados na literatura.....	13
Tabela II: Dados de massa específica de alguns ésteres alquílicos de origem vegetal e do petrodiesel encontrados na literatura.....	15
Tabela III: Comparação dos dados de viscosidade cinemática dos ésteres metílicos dos óleos de seringueira, colza, algodão e soja.....	16
Tabela IV: Dados de pontos de entupimento de filtro a frio do petrodiesel, biodiesel de soja e biodiesel de banha, sebo e frango.....	18
Tabela V: Temperaturas de destilação de 10, 50 e 90% dos ésteres metílicos de canola, linhaça, girassol e colza.....	19
Tabela VI: Índice de cetanos de biodiesel produzido de sebo, óleos usados em frituras e óleo de soja, determinado seguindo o método padrão ASTM D- 4737.....	21
Tabela VII: Comparação do índice de cetanos do sebo, biodiesel de sebo, óleo de soja e biodiesel de soja com o petrodiesel.....	22
Tabela VIII: Comparação de índice de cetanos e número de cetanos em amostras de diesel mineral	22
Tabela IX: Condições cromatográficas para a quantificação do percentual de ésteres metílicos do biodiesel.....	28
Tabela X: Condições cromatográficas para a determinação da concentração residual de metanol no biodiesel de sebo.....	29
Tabela XI: Padrões de ésteres metílicos e íons selecionados utilizados na análise quantitativa do biodiesel de sebo bovino.....	32
Tabela XII: Composição quantitativa do biodiesel de sebo bovino.....	45
Tabela XIII: Comparação da composição qualitativa e quantitativa do biodiesel de sebo com biodiesel de outras gorduras animais e alguns óleos vegetais encontrados na literatura.....	47
Tabela XIV: Quantidade de sódio e potássio, teor de sabões, índices de iodo e acidez e, entalpia de combustão do biodiesel de sebo e de alguns ésteres metílicos de óleos vegetais encontrados na literatura.....	48
Tabela XV: Algumas propriedades do diesel metropolitano (D) com o biodiesel de sebo (B100) e com as misturas biodiesel/diesel	51
Tabela XVI: Comparação do consumo específico das misturas diesel/biodiesel de sebo e do B100 com o diesel convencional.....	61

ABREVIATURAS, FÓRMULAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
AOCS	Sociedade Americana de Oleoquímica (<i>do inglês "American Oil Chemist's Society"</i>)
ASTM	Sociedade Americana para Testes e Materiais (<i>do inglês "American Society for Testing and Materials"</i>)
BF ₃	Tri-fluoreto de boro
BSE	Encefalopatia Espongiforme Bovina (<i>do inglês "Bovine spongiform encephalopathy"</i>)
CEFET-RS	Centro Federal de Educação Tecnológica do Rio Grande do Sul
FAMEs	Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos (<i>do inglês "Fatty Acid Methyl Ester"</i>)
FFA	Ácidos Graxos Livres (<i>do inglês "Free Fatty Acids"</i>)
GC	Cromatografia em fase Gasosa (<i>do inglês "Gas Chromatography"</i>)
GC-FID	Cromatografia em fase Gasosa com detector de Ionização de Chama (<i>do inglês "Gas Chromatography with Flame Ionization Detector"</i>)
GC-MS	Cromatografia em fase Gasosa com detector de Espectrometria de Massas (<i>do inglês "Gas Chromatography - Mass Spectrometry"</i>)
HC	Hidrocarbonetos
IA	Índice de Acidez
IC	Índice de Cetano
LABCOMB	Laboratório de Combustíveis da UFRGS
LACOM	Laboratório de Combustíveis do CEFET-RS
m/m	Razão massa/massa
NC	Número de Cetano
NO _x	Óxidos de Nitrogênio
PI	Padrão Interno
ppm	Parte por milhão
SCAN	Varredura de Espectro de Massas
SIM	Monitoramento Seletivo de Íons (<i>do inglês "Single Ion Monitoring"</i>)
Split	Injeção cromatográfica com divisão de fluxo

RESUMO

O biodiesel é um combustível biodegradável e alternativo ao diesel de petróleo constituído de ésteres alquílicos de ácidos graxos. Os ésteres alquílicos são produzidos a partir da transesterificação de óleos vegetais ou gorduras animais com álcool na presença de um catalisador ácido ou básico. Neste trabalho o biodiesel foi obtido pela reação de transesterificação do sebo bovino com metanol utilizando KOH como catalisador.

A matéria-prima e o biodiesel foram caracterizados quanto a sua composição de ácidos graxos, índice de iodo e índice de acidez. Foram produzidas misturas diesel/biodiesel em várias concentrações. Os ésteres metílicos de gordura animal e as suas formulações com diesel foram avaliados em relação a algumas propriedades combustíveis de acordo como as normas ASTM. Todos os ensaios demonstraram que o biodiesel e suas formulações com o diesel podem apresentar resultados semelhantes ou melhores que os do diesel mineral. Em geral o índice de cetanos, o ponto de fulgor, o ponto de entupimento, a densidade e a viscosidade cinemática aumentam conforme aumenta o teor de biodiesel nas misturas diesel/biodiesel.

O B100 e as misturas diesel/biodiesel também foram comparados com o diesel através de testes de consumo em um motor a diesel utilizado para geração de energia e encontrou-se um pequeno aumento no consumo conforme se aumenta o teor de biodiesel nas misturas.

ABSTRACT

Biodiesel is a biodegradable and alternative fuel for petroleum diesel, it is formed by alkyl esters of fatty acids. The alkyl esters are produced from transesterification of vegetable oils or animal fats with alcohol in the presence of an acid or basic catalyst. In this work the biodiesel was obtained by transesterification reaction of bovine fat with methanol using KOH as catalyst.

The raw material and the biodiesel were characterized through their composition on fatty acids, iodine number and acid number. Blends of diesel/biodiesel were produced in several concentrations and were appraised in relation to some combustible properties according to the ASTM standards. All assays demonstrated that the biodiesel and their formulations with diesel can present similar results, or sometimes better results, than those of mineral diesel. In a general way, cetane number, flash point, plugging point, density and cinematic viscosity increase when the amount of biodiesel in the blends was increased.

Blends diesel/biodiesel and biodiesel (B100) were also compared with the diesel through consumption tests in a diesel engine used for energy generation and it was found that the consumption increase with the amount of biodiesel.

CAPÍTULO I
INTRODUÇÃO

Os recursos energéticos renováveis, em suas mais diversas vertentes, têm sido historicamente mencionados como um componente importante na busca de uma economia energética sustentável¹⁻³. Durante várias décadas foram realizadas diversas pesquisas, buscando a utilização de um combustível alternativo ao diesel de petróleo, sendo este economicamente viável e menos poluente. Porém, tais pesquisas algumas vezes foram deixadas de lado até ocorrer a atual e crescente preocupação ambiental^{2,4-7}.

O biodiesel é um combustível renovável, biodegradável e, é considerado alternativo ao combustível originado de petróleo^{5,7-13}. É produzido a partir de óleos vegetais e/ou gorduras animais, ambos puros ou residuais, pela reação de transesterificação catalítica com álcool de baixo peso molecular. Esta reação apresenta os ésteres alquílicos como produto principal e o glicerol como subproduto^{1,5,8,9,13-19}.

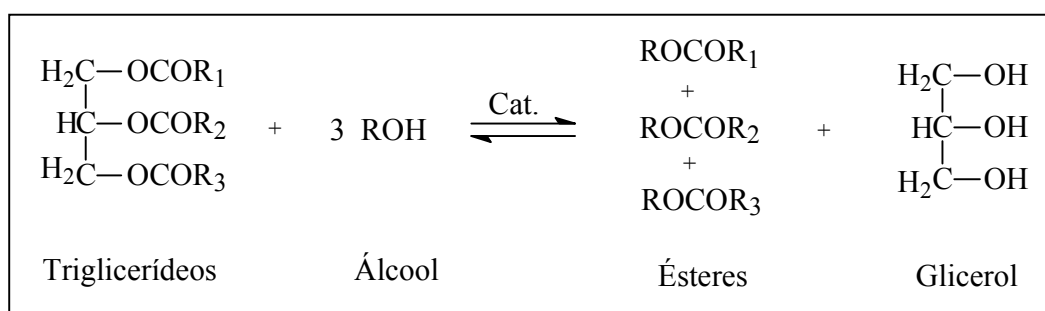


Figura 1. Reação de Transesterificação dos Triglicerídeos.

Alguns óleos vegetais (colza, milho, girassol, soja e algodão) têm sido bastante utilizados para a produção de biodiesel, entretanto, longos estudos têm mostrado que os óleos vegetais puros não são adequados como substituintes diretos para o diesel devido à sua alta viscosidade e alto peso molecular. Estas propriedades proporcionam pouca atomização, baixa volatilidade, combustão incompleta e depósitos no motor^{2,6,13,16,17,20-22}.

O uso dos ésteres alquílicos como combustíveis é promissor devido ao fato de que suas propriedades são semelhantes àsquelas apresentadas pelo diesel mineral e, os mesmos podem ser utilizados em motores a diesel convencionais sem necessitar modificações significativas^{2,3,7,11,14,23-27}. Além disso, algumas propriedades encontradas no biodiesel podem melhorar a eficiência da combustão e o perfil de

emissões^{2,3,7,13,17,28-32}. Entretanto, a redução das emissões (devido ao uso de compostos oxigenados) depende da estrutura da molécula e da quantidade de biodiesel usado^{24,33}. A composição do diesel e de misturas diesel/biodiesel afeta diretamente algumas propriedades como densidade, viscosidade e volatilidade principalmente quando se trabalha em temperaturas baixas^{24,33}.

A mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos de gordura animal com o diesel convencional é bastante proveitosa, para a indústria de petróleo, com relação às novas exigências, visando a diminuição das emissões de compostos sulfurados, aromáticos e partículas produzidas pelos motores ciclo diesel^{3,21,25,29,34-36}. Em comparação com o diesel de petróleo, a utilização de biodiesel pode diminuir o nível de barulho de um motor a diesel, e reduzir a estimativa de poluição ambiental^{31,37}.

Este estudo foi conduzido com o objetivo de caracterizar a matéria-prima e seus ésteres alquílicos e comparar algumas propriedades deste biocombustível, produzido a partir de sebo bovino com as do diesel de petróleo. Além disso, este estudo também visa avaliar o consumo gerado pelo biodiesel e suas misturas com o petrodiesel em um motor a diesel.

CAPÍTULO II
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 ÓLEOS VEGETAIS COMO COMBUSTÍVEIS

A utilização de óleos vegetais como combustível, foi alvo de muitas pesquisas há mais de cem anos, devido a sua abundância na natureza e baixo custo desta matéria-prima^{2,13,38}.

Nesta época o engenheiro alemão Rudolph Diesel inventou o motor a diesel, o qual decidiu que seria alimentado por óleos vegetais e utilizou inicialmente, o óleo de amendoim como combustível na Exposição de Paris de 1900^{2,6,13}. Devido às altas temperaturas utilizadas no motor, este foi considerado adequado para ser operado com uma grande variedade de óleos vegetais incluindo o óleo de cânhamo. Depois de vários testes, R. Diesel declarou que a utilização de óleos vegetais como combustível de motores poderia auxiliar consideravelmente, no desenvolvimento da agricultura de diversos países¹³.

No entanto, o uso direto de óleos vegetais como combustível em motores é problemático devido à alta viscosidade e baixa volatilidade apresentada pelos mesmos. A viscosidade de alguns óleos vegetais chega a alcançar valores, de 11-17 vezes, maior que os do diesel mineral e isto, pode gerar conseqüências desfavoráveis, como depósitos no injetor de combustível dos motores convencionais^{13,25}.

Devido a estes fatores, na mesma época da invenção do motor a diesel, alguns cientistas como E. Duffy e J. Patrick começaram a realizar estudos sobre a reação de transesterificação dos triglicerídeos encontrados nos óleos¹³.

Uma das primeiras situações em que se realizou o processo de transesterificação de óleos vegetais foi para usar como combustível em veículos de transporte pesado no Sul da África antes da II Guerra. Então, o nome “Biodiesel” foi designado para óleos vegetais transesterificados com álcool na presença de um catalisador, com o objetivo de melhorar suas características e ser usado como combustível de motores a diesel^{13,22}.

2.2 BIODIESEL COMO COMBUSTÍVEL

O aumento da poluição ambiental e a escassez do petróleo observados nas últimas décadas são os principais responsáveis por incansáveis pesquisas, que vem sendo realizadas há bastante tempo. Estas pesquisas têm como objetivo encontrar um combustível proveniente de biomassa, que possa substituir o diesel originado de petróleo^{1-7,13,39,40}.

Os motores a diesel estão sendo cada vez mais utilizados, principalmente em indústrias, transportes urbanos e atividades agrícolas devido a sua alta eficiência e confiabilidade. Entretanto, a extensa utilização destes, gera grandes quantidades de fumaça e emissões de diferentes tipos de poluentes^{39,41}.

A diminuição das reservas de petróleo provoca um aumento no preço do diesel e acaba reduzindo a disponibilidade do mesmo para os consumidores. Além disso, as regulamentações governamentais estão sendo severas com relação a grande quantidade de compostos poluentes emitidos através dos escapamentos de motores a diesel^{27,39,42-48}. Consequentemente, vários países estão incentivando o uso de biodiesel produzido a partir de óleos vegetais. A demanda de biodiesel aumentou consideravelmente, nos últimos anos em países como Alemanha, França e Itália entre outros, devido a isenção das taxas relacionadas com as emissões de poluentes^{26,40,47}.

Os combustíveis produzidos a partir de fontes renováveis como óleos vegetais e gorduras animais reúnem uma grande quantidade de energia e além disso auxiliam na conservação do petróleo e podem reduzir a dependência de importação de outros países. O crescimento da utilização dessas biomassas na produção de biocombustível também pode trazer benefícios ambientais, visto que eles proporcionam uma melhora significativa no perfil de poluentes emitidos pelo petrodiesel^{13,25,35,36,39,40,43,45,47,49}.

O diesel convencional é formado por diferentes cadeias de hidrocarbonetos (HC) com 14 a 18 átomos de carbono e apresenta na sua composição HC aromáticos (benzeno, tolueno, xilenos) e outros HC além de enxofre e resíduos provenientes de óleo bruto. No entanto, o biodiesel dispõe de uma composição química diferente da que se baseia o diesel de petróleo. Os ésteres alquílicos de ácidos graxos são compostos por cadeias lineares de hidrocarbonetos formadas por 14 a 20 átomos de carbono¹⁶.

O biodiesel contém aproximadamente 10% do seu peso de oxigênio (oriundos da função éster), não contém enxofre, HC aromáticos, metais ou resíduos de óleo bruto^{6,20,21,23,25,26,28,33,48,50}. Este biocombustível também apresenta algumas características como alto número de cetanos e maior ponto de fulgor se comparado ao diesel de petróleo^{12,23,31,33,46,48,51}.

A produção de biodiesel é associada a atividades agrícolas ou pecuárias e seu custo é um pouco superior ao diesel convencional^{12,23,31,33,46,48,51}. Porém, se for efetuado um processo de recuperação e aproveitamento dos seus subprodutos (glicerina e catalisador), a produção de biodiesel pode ser obtida a um custo competitivo com o preço comercial do óleo diesel^{5,52}. Além disso, o biodiesel também pode ser utilizado juntamente com o diesel de petróleo, e os dois podem ser misturados em várias proporções, podendo ser mantida a qualidade de ignição apresentada pelo combustível convencional^{26,35,43,50,53}. Segundo Lee e colaboradores⁴⁵ a mistura que tem se mostrado mais eficiente é a B20 (20% de biodiesel e 80% de diesel de petróleo).

2.3 BIODIESEL DE GORDURA ANIMAL

As gorduras animais representam uma fonte de biomassa que já está sendo bastante utilizada como matéria-prima para produção de biodiesel. Este material graxo é um resíduo industrial que pode ser reaproveitado e utilizado para produção de energia. O biocombustível originado a partir deste material residual apresenta propriedades comparáveis às do diesel, exceto pela sua alta viscosidade (depende diretamente da quantidade de compostos saturados como os ésteres dos ácidos palmítico e esteárico), que pode vir a causar problemas no sistema de injeção de motores^{28,39,51}.

A matéria graxa de origem animal apresenta maiores percentagens de oxigênio quando comparada ao diesel mineral e, este fator proporciona uma combustão eficiente^{54,55}.

No entanto, ainda não existem limites padrões especificados para o biodiesel de origem animal. Este é um dos motivos pelo qual, o biodiesel proveniente deste material é mais utilizado em formulações com o diesel convencional^{45,55}.

Dentre as gorduras animais que estão sendo utilizadas para obtenção de ésteres alquílicos, as mais utilizadas são o sebo bovino, gordura de frango, banha de porco e óleo de peixe. Estas gorduras são de fácil obtenção e apresentam um custo relativamente barato como subprodutos em indústrias alimentícias^{30,49,56}.

A produção de biodiesel a partir de gordura animal proporciona uma grande vantagem ambiental evitando a disposição inadequada de resíduos animais, que na maioria dos casos não recebem nenhum tipo de tratamento e acabam chegando nos rios e córregos provocando inúmeros problemas no meio ambiente^{21,35,51}.

Um desses problemas causados pela poluição é a eutrofização, isto é, a proliferação de algas tóxicas e de plantas aquáticas (macrófitas), que se alimentam dos nutrientes dos resíduos orgânicos expelidos pelos animais. Além disso, esta forma de poluição também pode causar sérios problemas para o tratamento de águas e danos a piscicultura^{21,35,51}.

Os sebos comestíveis e não comestíveis são excelentes matérias-primas para obtenção de ésteres alquílicos, visto que são originados em grandes quantidades a partir dos processos de matança de animais e execução do empacotamento de carnes em indústrias alimentícias^{3,6}. A utilização deste material na obtenção de biocombustíveis proporciona vantagens energéticas, ambientais e econômicas³.

O Sebo não comestível é geralmente usado como suplemento para ração animal (maior parte), seguido por sabões, lubrificantes e outros usos. Existe também o sebo obtido de animais infectados com uma doença neurodegenerativa chamada de encefalopatia espongiiforme bovina (*do inglês Bovine Spongiform Encephalopathy*), O gado contaminado com esta doença neurológica é excluído do consumo alimentar, porém o seu uso na indústria de biocombustíveis não teria o menor problema³.

A gordura animal difere de alguns óleos vegetais como o de soja e o de colza, com respeito as suas propriedades químicas. Estes óleos vegetais apresentam em sua composição uma grande quantidade de ácidos graxos insaturados, entretanto nas gorduras animais, como o sebo, ocorre o contrário, apresentam uma quantidade maior de ácidos graxos saturados^{9,30}. A presença da grande concentração de compostos saturados influencia em duas propriedades importantes dos combustíveis que são inversas: a estabilidade à oxidação e o ponto de névoa^{6,29,30,57}. O tempo de estabilidade

à oxidação aumenta com o aumento de compostos saturados no biodiesel obtido de gordura animal. Porém, o ponto de névoa aumenta para o biodiesel com o aumento da concentração de compostos saturados e como consequência o desempenho do motor pode diminuir^{6,30}.

2.4 EMISSÕES DE POLUENTES

Alguns problemas ambientais são causados pela ação direta ou indireta do homem, entre eles destaca-se o aquecimento global do planeta. Segundo alguns autores o aumento do aquecimento da temperatura do planeta até o ano de 2100 pode gerar consequências como o aumento do nível do mar em até 95 cm (modificando a geografia de toda a área costeira), aumentar a frequência e a intensidade de eventos climáticos como tempestades e furacões, modificar a composição das florestas, reduzir os recursos hídricos para o consumo humano e ocasionar a extinção de espécies da fauna. O aumento da concentração de gases que provocam o Efeito Estufa na atmosfera é o responsável pela elevação da temperatura global^{32,58,59}.

Existem evidências significativas de que estas emissões de gases poluentes causam prejuízos à saúde, os quais vão desde irritações nas vias respiratórias, até a indução de doenças graves como câncer. Outro efeito indesejado das emissões está relacionado à ocorrência de “chuva ácida”, proveniente da dissolução dos óxidos de enxofre, presentes nas emissões dos motores, na água de chuva. Uma boa parte desta poluição é proveniente das emissões provocadas pela utilização de combustíveis de origem fóssil nos motores^{22,32,60-62}.

No Brasil o diesel de origem fóssil apresenta um consumo anual referente a mais de 40 bilhões de litros, paralelamente, através da queima destes combustíveis são emitidas quantidades imensas de poluentes como dióxido e monóxido de carbono, óxidos de nitrogênio (NOx) e compostos sulfurados, os quais estão diretamente associados a problemas de efeito estufa e chuva ácida. Outros compostos encontrados no escapamento dos motores são os materiais particulados, junto com HC aromáticos e diversos aldeídos²⁰.

Os veículos movidos a óleo diesel são particularmente grandes emissores de material particulado e, a presença de partículas de carvão (muito finas) também é prejudicial à saúde, pois quando inaladas, estimulam o desenvolvimento de tumores, especialmente se associadas com HC aromáticos. Aproximadamente 80% do material particulado é fuligem (fumaça negra) e esta é composta principalmente de carvão, o qual absorve substâncias tóxicas, irritantes, e cancerígenas^{21,33 62}.

A fumaça negra é o carbono emitido na forma livre, denominado “coque”. Esta forma de carbono compreende um dos três componentes das emissões de particulados de escapamento dos combustíveis. O segundo é o material hidrocarbônico, o qual é absorvido nos agregados de carbono (chamados de fração solúvel) e também resulta da combustão incompleta do combustível. O terceiro componente é representado pelos sulfatos, que dependem do teor sulfídrico do combustível e da água retida. Os ônibus urbanos são considerados os maiores vilões devido ao grande número deles que circulam nos centros urbanos para fazer o transporte coletivo^{21,33}.

A utilização do biodiesel como combustível pode resultar em várias vantagens ambientais em comparação ao diesel de origem mineral. A principal vantagem está diretamente relacionada com a uma melhora significativa na qualidade do ar, que pode ser proporcionada pelo uso deste biocombustível em motores a diesel. Pelo fato do biodiesel não conter enxofre e aromáticos, o seu uso em motores a diesel convencionais apresenta uma redução de 78% nas emissões de gases de efeito estufa e 50% de redução de material particulado em comparação com o diesel convencional comercializado atualmente^{22,40,53,62-64}.

Geralmente, a maioria dos resultados obtidos em testes com biodiesel mostra redução significativa nas emissões de particulados, poluentes gasosos, hidrocarbonetos aromáticos, e SO₂. Porém, as emissões de NOx (óxidos de nitrogênio) podem aumentar ou diminuir, dependendo do tipo de motor testado, assim como os métodos utilizados nos testes^{46,58-61,64}. As emissões de NOx de biodiesel (B100) são aproximadamente 9% maiores do que as do diesel convencional. Entretanto, a ausência de enxofre na composição dos ésteres alquílicos permite a utilização de tecnologias como o uso de catalisadores para o controle de NOx. No entanto, é um fato concreto que a opacidade

das emissões sofre uma redução quando se utiliza biodiesel tanto puro quanto misturado ao diesel^{53,59,60,65,66}.

Em relação a redução da poluição ambiental, a utilização do biodiesel, mesmo em pequenas adições (2% a 5%) no diesel fóssil, refletirá em uma redução significativa no perfil de emissões de materiais particulados, óxidos de enxofre e, gases que contribuem para o efeito estufa. Dessa forma, pode proporcionar maiores expectativas de vida à população e, conseqüentemente, um decréscimo nos gastos com saúde pública^{20,53,63,66}.

2.5 PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS DA MATÉRIA-PRIMA E DO BIODIESEL

2.5.1 Índice de Acidez

O teste de índice de acidez, semelhante à viscosidade, é um método simples para monitorar a qualidade dos combustíveis¹⁵. O índice de acidez (IA) deve ser uma das primeiras análises realizadas, uma vez que o valor encontrado pode refletir a eficiência do processo de obtenção do biodiesel⁶⁷⁻⁶⁹. De acordo com a Resolução 42 da ANP o limite máximo estipulado para IA é de 0,8 mg KOH/g. No entanto, se for encontrado um IA alto (superior a 2 mg KOH/g de amostra) é possível supor que alguns ácidos graxos livres permanecem no biodiesel^{56,67-69}.

Lebedevas e colaboradores³⁰ testaram algumas propriedades de diferentes amostras de biodiesel produzidas através da transesterificação com álcool metílico. Neste trabalho os autores avaliaram o IA das amostras de biodiesel dos óleos vegetais de colza e linhaça e, das gorduras animais sebo bovino e banha de porco. Estes testes apresentaram valores de acidez bastante semelhantes que variaram de 0,4 a 0,5 mg KOH/g.

Lee e colaboradores⁴⁵ realizaram alguns testes para comparar propriedades de uma mistura B20 (20% biodiesel de soja e 80% petrodiesel) com as do diesel mineral puro. Uma das propriedades destacadas neste trabalho foi o índice de acidez, o qual apresentou um valor bem acessível (0,32 mg KOH/g) para a B20.

2.5.2 Índice de Iodo

O índice de iodo está diretamente relacionado com o total de insaturações de um material lipídico, ou seja, o índice de iodo aumenta com o aumento na proporção de insaturações^{15, 56}. A determinação do índice de iodo é usualmente baseada no método padrão europeu de biodiesel (norma EN 14111), que segue o método químico clássico em que se utiliza a solução de Wijs. Entretanto, esta propriedade pode demonstrar sua importância, quando se trata de uma avaliação de estabilidade à oxidação do combustível¹⁵.

A estabilidade à oxidação de ésteres metílicos de ácidos graxos, também chamados de FAMES (do inglês *Fatty Acid Methyl Esters*) é definida como a medida do grau de resistência à oxidação, a qual depende do grau de insaturações e da posição da dupla ligação ao longo das moléculas, podendo ocasionar a formação de depósitos no motor e a deterioração do óleo de lubrificação. Este problema afeta o biodiesel principalmente durante a estocagem^{1,10,29,56}.

A Resolução 42 da ANP não determina um limite para o índice de iodo do biodiesel. Entretanto, o Padrão Europeu EN 14214 estipula um valor máximo de 120 g I₂/100 g para o biodiesel. Lebedevas e colaboradores³⁰ realizaram análises para avaliar o índice de iodo dos ésteres metílicos provenientes dos óleos de linhaça e colza e encontraram valores 176,2 e 116,3 g I₂/100 g respectivamente. Porém para os ésteres metílicos obtidos do sebo bovino e banha de porco foram encontrados os valores de 51,5 e 64,9 g I₂/100 g respectivamente.

Lang e colaboradores²¹ desenvolveram pesquisas, nas quais foram medidos os índices de iodo de alguns ésteres metílicos obtidos de óleos vegetais. Entre eles estão os ésteres de canola, linhaça, colza e girassol. Os resultados encontrados nesse trabalho estão presentes na **Tabela I** e mostram uma faixa bem ampla de valores de índice de iodo para os biocombustíveis de origem vegetal.

Tabela I – Índice de iodo de alguns ésteres metílicos de origem vegetal encontrados na literatura²¹.

Ésteres Metílicos	Índice de Iodo (I ₂ /100 g)
Canola	115,0
Linhaça	210,0
Colza	108,0
Girassol	141,0

2.5.3 Teores de sódio, potássio e sabões

A catálise básica homogênea é bastante utilizada em processos industriais para obtenção de biodiesel, pois este tipo de reação apresenta rendimentos elevados em tempos menores⁴⁴. As bases mais utilizadas como catalisadores são os hidróxidos de potássio ou de sódio, os quais são os geradores da contaminação com sódio e potássio na produção de biodiesel^{4,13,19,70}. Segundo a Resolução 42 da ANP o limite máximo para a contaminação sódio + potássio é de 10 mg/kg.

Embora a transesterificação de óleos vegetais e gorduras animais na presença destes catalisadores alcalinos seja uma reação relativamente simples, que ocorre à pressão atmosférica e temperaturas amenas (25 à 70°C aproximadamente), existe o inconveniente de produzir sabões, devido à presença de água e/ou ácidos graxos livres no meio reacional. A catálise alcalina apresenta uma incapacidade de esterificar os ácidos graxos livres, e estes por sua vez reagem com bases solúveis formando sabões^{4,13,19,70}.

Consequentemente a saponificação consome o catalisador, reduz o rendimento da transesterificação, dificulta os processos de separação da glicerina e purificação do biodiesel e também aumenta a viscosidade podendo gerar depósitos no motor além de catalisar reações de polimerização^{13,70-72}. Devido a estes inconvenientes o uso de catalisadores alcalinos necessita que o óleo ou gordura empregado esteja isento de água e contenha menos que 0,3% de ácidos graxos livres⁷⁰. O teor de sabões no biodiesel não tem um limite estipulado pela ANP.

O óleo de soja apresenta aproximadamente 0,3% de ácidos graxos livres, porém as gorduras residuais apresentam concentrações maiores dos mesmos devido a hidrólise do óleo com a água⁷⁰⁻⁷².

2.5.4 Densidade

A medida de densidade, também conhecida como massa específica, é uma propriedade importante e tem o objetivo de restringir a utilização de alguns materiais como matéria-prima para a produção de biodiesel¹⁵. A densidade e outras características como volatilidade e viscosidade são geralmente independentes e exercem uma grande influência em processos como a injeção de combustível e a preparação deste para a ignição automática^{13,24}.

Conseqüentemente, deve-se obter parâmetros aceitáveis para cada propriedade físico-química com o objetivo de otimizar o processo de combustão no motor. O estabelecimento de um valor mínimo para densidade, deve-se à necessidade de obter uma potência máxima para o motor, que usa o combustível com controle de vazão na bomba de injeção. Além disso, este valor estabelecido previne a formação de fumaça quando opera com potência máxima²⁴. No entanto, a Resolução 42 da ANP não estabelece um limite para densidade do biodiesel.

Kaul e colaboradores⁴⁷ efetuaram um trabalho onde foi avaliada a massa específica de ésteres alquílicos obtidos através da transesterificação do óleo de plantas de origem indiana com metanol. A densidade do biodiesel de cada uma dessas plantas está sendo comparada com a densidade do petrodiesel na **Tabela II**.

Tabela II – Dados de massa específica de alguns ésteres alquílicos de origem vegetal e do petrodiesel encontrados na literatura⁴⁷.

Biodiesel	Densidade (Kg/L)
<i>Jatropha curcas</i>	0,8794
<i>Pongamia glabra</i>	0,8931
<i>Salvadora Oleoides</i>	0,8755
<i>Madhuca indica</i>	0,8765
Petrodiesel	0,8788

Rakopoulos e colaboradores⁴⁶ realizaram testes que avaliaram a densidade do óleo e do biodiesel de algodão. O valor de massa específica do óleo (0,910 K/L) ficou bem acima do valor do diesel usado como referência (0,840 Kg/L), porém a massa específica determinada no biodiesel de algodão (0,885 Kg/L) apresentou um valor próximo ao do diesel mineral.

Lee e colaboradores⁴⁵ desenvolveram um trabalho onde foi avaliada a densidade da mistura B20 (80% diesel e 20% biodiesel de soja). A massa específica da formulação B20 foi comparada com a do diesel puro e os valores encontrados foram bastante semelhantes, pois o diesel em questão apresentou uma densidade de 0,839 Kg/L e a mistura B20 de 0,847 Kg/L.

2.5.5 Viscosidade Cinemática

Com o desenvolvimento do petrodiesel com baixa concentração de enxofre, o que é obtido através da hidrodessulfurização, a perda de lubricidade combustível tornou-se um fator problemático, devido ao fato de que o processo utilizado para a redução de enxofre remove compostos polares responsáveis pela lubricidade do diesel. A adição de biodiesel mesmo que em baixas concentrações (1-2%) pode recuperar a lubricidade do petrodiesel com baixa concentração de enxofre^{73,74}.

A redução na viscosidade é a maior razão pela qual os ésteres alquílicos dos óleos são usados como combustível e não os óleos puros^{13,15}. A viscosidade do biodiesel é levemente maior que a do diesel mineral, porém é consideravelmente menor

que a dos óleos ou gorduras de origem⁷⁵. Esta propriedade é considerada uma das mais importantes, pois ela influencia na operação de injeção de combustível no motor, principalmente em baixas temperaturas, quando o aumento da viscosidade afeta a fluidez do combustível^{13,42,52}.

A viscosidade cinemática (a 40°C) é um parâmetro necessário para os padrões de biodiesel e petrodiesel. Ela é usada no monitoramento da qualidade do biodiesel durante armazenagem, visto que esta aumenta continuamente com o decréscimo da qualidade do combustível^{13,15,17}.

A viscosidade é a medida da resistência ao escoamento dos combustíveis^{13,24,52}. Esta propriedade física, também pode ser utilizada para selecionar o perfil de ácidos graxos, presentes na matéria-prima utilizada para a produção do biocombustível. Um aumento no tamanho da cadeia e/ou no grau de saturação aumenta proporcionalmente a viscosidade^{10,57}. Fatores como a posição e a configuração das duplas ligações (a ligação dupla *cis* apresenta uma viscosidade menor que a *trans*) também podem influenciar na viscosidade^{10,34}.

Ramadhass e colaboradores¹⁶ realizaram um experimento, no qual foi medida a viscosidade do biodiesel metílico originado do óleo de seringueira. O valor encontrado foi comparado com as viscosidades de biocombustíveis provenientes de outros óleos vegetais como colza, algodão e soja. Os valores de viscosidades das quatro amostras estão presentes na **Tabela III**.

Tabela III – Comparação dos dados de viscosidade cinemática dos ésteres metílicos dos óleos de seringueira, colza, algodão e soja¹⁶.

Biodiesel	Viscosidade Cinemática a 40°C (mm ² /s)
Seringueira	5,81
Colza	4,5
Algodão	4,0
Soja	4,08

Turrio-Baldassarri e colaboradores⁶² efetuaram testes para determinar a viscosidade cinemática do biodiesel de colza e da mistura B20 de colza com diesel

convencional. De acordo com as análises, certamente o diesel apresentou a menor viscosidade (2,9 mm²/s) depois foi a mistura B20 (3,1 mm²/s) que demonstrou um valor próximo do diesel e por último a viscosidade do Biodiesel puro (3,5-5,0 mm²/s) com valores um pouco mais altos.

2.5.6 Ponto de Fulgor

A volatilidade dos combustíveis é expressa através de curvas de destilação, ponto de fulgor e pressão de vapor²⁴. O ponto de fulgor é a menor temperatura, na qual o combustível ao ser aquecido, sob condições controladas, gera uma quantidade de vapores suficiente para formar com o ar uma mistura capaz de inflamar¹. Esta propriedade não exerce influência direta no funcionamento dos motores, no entanto está relacionada à inflamabilidade e serve como indicativo das precauções que devem ser tomadas durante o manuseio, transporte e armazenamento do combustível²⁴. Com respeito ao biodiesel, a especificação do ponto de fulgor tem como objetivo limitar a quantidade de álcool residual presente neste biocombustível¹⁵.

Dorado e colaboradores²² investigaram algumas propriedades do éster metílico obtido pela transesterificação do óleo de oliva residual. O ponto de fulgor deste biodiesel foi uma das propriedades avaliadas e apresentou um valor de 169°C.

Puhan e colaboradores³⁸ desenvolveram estudos que também determinaram o ponto de fulgor, porém neste experimento, o biodiesel metílico em questão foi obtido a partir do óleo de mahua (*Madhuca indica*) o qual demonstrou um ponto de fulgor (127°C) bem maior que o do diesel (70°C) usado como referência.

2.5.7 Ponto de Entupimento

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 combustível no motor em temperaturas menores. De acordo com a literatura, o ponto de entupimento de biodiesel originado de gordura animal é um pouco maior que o do biodiesel de soja, visto que as gorduras animais apresentam uma

quantidade maior de ácidos graxos saturados, os quais demonstram uma tendência maior à precipitação em baixas temperaturas do que os ácidos graxos insaturados^{24,56}.

Dorado e colaboradores²² também analisaram o ponto de entupimento de filtro a frio do biodiesel metílico proveniente do óleo de oliva residual e encontraram um valor de - 9°C. Wyatt e colaboradores⁵⁶ realizaram testes para avaliar o ponto de entupimento de filtro a frio de ésteres metílicos originados do óleo de soja e de gorduras animais. Neste trabalho foi feita uma comparação com o valor de ponto de entupimento do petrodiesel. Os valores de ponto de entupimento do diesel e dos ésteres metílicos estão presentes na **Tabela IV**.

Tabela IV – Dados de pontos de entupimento de filtro a frio do petrodiesel, biodiesel de soja, banha, sebo e frango⁵⁶.

Combustíveis	Ponto de Entupimento (°C)
Diesel	-2,7
Biodiesel de Soja	-3,3
Biodiesel de Frango	1,3
Biodiesel de Sebo	8,0
Biodiesel de Banha	8,3

2.5.8 Faixa de Destilação

A curva de destilação exerce uma influência direta na evolução da combustão. Uma das características do diesel convencional é apresentar uma faixa de ponto de ebulição específica. A produção do diesel é baseada em um controle dos limites de seus pontos de ebulição e, devido a isto, o petrodiesel normalmente é ajustado para não apresentar variações significativas nestes limites⁵⁵.

As características de ponto de fulgor e pressão de vapor do diesel mineral, variam em função da quantidade de hidrocarbonetos leves, e estas são diretamente relacionadas com o ponto inicial de destilação dos produtos. Um decréscimo no ponto de ebulição inicial e na temperatura da primeira fração do líquido recuperado na

destilação ocasiona um aumento da volatilidade dos combustíveis, o qual pode ser confirmado pelo aumento de suas pressões de vapor e conseqüentemente, pelos seus baixos pontos de fulgor²⁴.

O biodiesel, que é constituído por uma mistura de ésteres alquílicos, tende a apresentar propriedades físicas semelhantes aquelas dos ésteres alquílicos puros. Conseqüentemente, é esperado que a mistura destes compostos apresente volatilidade e pontos de ebulição semelhantes que dependem da composição de ácidos graxos⁵⁵.

Lang e colaboradores²¹ efetuaram testes para determinar a faixa de destilação de ésteres alquílicos de diferentes óleos vegetais, usando curvas de variação de massa por termogravimetria (TG), através da norma ASTM D-240-92 (*Standard test method for heat of combustion of liquid hydrocarbon fuels by bomb calorimeter*, de 1998). De acordo com os procedimentos descritos nesta norma, pode-se estimar as temperaturas de destilação de 10, 50 e 90% dos biocombustíveis. Os resultados da destilação dos ésteres metílicos estão apresentados na **Tabela V**. A determinação da faixa de destilação e a construção da curva de destilação para diesel, entretanto, usa norma ASTM D-86.

Tabela V – Temperaturas de destilação de 10, 50 e 90% dos ésteres metílicos de canola, linhaça, girassol e colza²¹.

	Temperatura de Destilação (°C)		
	10%	50%	90%
Biodiesel			
Canola	194,1	231,5	251,7
Linhaça	188,8	229,5	246,7
Girassol	192,9	236,1	>350
Colza	206,9	251,8	293,6

2.5.9 Número e Índice de Cetanos

O número/índice de cetanos é uma das propriedades mais importantes do diesel mineral. Esta propriedade descreve a qualidade de ignição do combustível e, o seu aumento normalmente proporciona uma redução no consumo de combustível e nas

emissões liberadas. Um combustível que apresenta alto número/índice de cetanos inflama com mais facilidade quando é injetado dentro do motor, ou seja, um NC/IC alto produz uma combustão mais eficiente e pode amenizar o barulho emitido pelos motores^{5,13,74,76}.

O índice de cetanos é uma ferramenta útil para estimar o número de cetanos de acordo com padrão ASTM, ou seja, o número de cetanos é medido com o auxílio de um motor especial e o índice de cetanos é calculado. Os valores de índice de cetanos (IC) calculados são usualmente semelhantes ao número de cetanos (± 2 unidades), especialmente na faixa de 30-60 cetanos como mencionado na ASTM D 976, a qual calcula o IC em função do ponto de ebulição médio e da densidade⁷⁷⁻⁸¹. Na América do Norte, os níveis de cetanos são considerados baixos, pois a especificação mínima para eles é de 40, enquanto na maior parte do mundo o mínimo é de 45. Um valor médio típico nos EUA para o diesel está em torno de 45^{76,82,83}.

O Índice de Cetano (IC) calculado por equação de quatro variáveis proporciona uma forma para estimar o número de cetano ASTM de combustíveis destilados por medidas da densidade e temperatura de destilação, e é definido através da norma ASTM 4737. O valor computado pela equação é denominado Índice de Cetano Calculado por Equação de Quatro Variáveis. O IC não é um método opcional para expressão do número de cetano ASTM, mas uma ferramenta suplementar para estimar o número de cetano quando usado com conhecimento de suas limitações⁸²⁻⁸⁵.

De acordo com a ASTM 4737 o método de teste “Índice de Cetano Calculado por Equação de Quatro Variáveis” é particularmente aplicável para óleos diesel combustíveis, contendo óleos de correntes de destilação direta, craqueamento ou mistura dos dois. Também pode ser usado para combustíveis pesados com temperatura dos 90% recuperados menor que 382°C e para combustíveis contendo derivados que não sejam de petróleo, provenientes de destilados de alcatrão e óleos de xisto.

Uma correlação em unidades SI é estabelecida entre o número de cetano ASTM, a densidade, e as temperaturas dos 10%, 50% e 90% recuperados do combustível⁸².

O biodiesel costuma apresentar NC e/ou IC mais alto que o petrodiesel e, isto se deve ao fato do biodiesel apresentar uma percentagem maior de oxigênio na sua

composição¹³. Muitos pesquisadores têm citado que o IC do biodiesel depende da composição original do óleo usado como matéria-prima. Quanto mais saturada e longa a cadeia carbônica do éster, maior é o valor de IC, ou seja, IC (C18:0) > IC (C16:0) < IC (C14:0)⁸⁶⁻⁸⁸. Conseqüentemente o biodiesel de gorduras animais apresenta um IC maior que o biodiesel de óleos vegetais¹³.

Alcântara e colaboradores³⁵ realizaram a análise do índice de cetano de acordo com a ASTM D-4737 para avaliar a qualidade de ignição do biodiesel de óleo de soja, de sebo e de óleo usado em fritura. O IC foi calculado no Laboratório de Produtos de Petróleo (Escola de Minas), baseado em uma equação com quatro variáveis: densidade (ASTM D-1298), e temperaturas dos níveis de destilação (10, 50 e 90%) a pressão atmosférica (ASTM D-86). O IC dos três biocombustíveis está presente na **Tabela VI**.

Tabela VI – Índice de cetanos de biodiesel produzido de sebo, óleos usados em frituras e óleo de soja usando o método padrão ASTM D- 4737³⁵.

Óleo/Gordura	Densidade (g/cm ³), ASTM D- 1298	Temperatura para obter os níveis de destilação (ASTM D-86), (°C)			Índice de Cetanos calculado seguindo a ASTM D-4737
		10%	50%	90%	
Sebo	0,8815	316,7	328,0	336,4	50,17
Óleo de soja	0,8995	329,2	330,5	331,7	48,84
Óleo residual	0,8830	331,3	336,0	342,1	52,91

As curvas de destilação neste caso foram obtidas a partir da norma oficial (ASTM D-86) e pode-se verificar que os valores diferem razoavelmente dos dados apresentados na **Tabela V**, pois as matérias primas são diferentes.

Ali e colaboradores⁸² realizaram uma comparação dos índices de cetanos do sebo, biodiesel de sebo, óleo de soja e biodiesel de soja com o petrodiesel. Nestes testes o índice de cetanos calculado também foi baseado na massa específica e nas temperaturas de destilação de 10, 50 e 90% dos combustíveis, onde utilizou à mesma forma de cálculo de acordo com a ASTM D-4737. De acordo com os resultados encontrados na **Tabela VII** foi possível observar que tanto o biodiesel de sebo quanto o biodiesel de soja mostraram bons resultados para índice de cetanos em comparação com o diesel analisado como referência.

Tabela VII – Comparação do índice de cetanos do sebo, biodiesel de sebo, óleo de soja e biodiesel de soja com o petrodiesel⁸².

	Sebo	Bsebo100	Soja	Bsoja100	Diesel
Densidade	0.9198	0.8772	0.926	0.887	0.8383
T10	319	323	320	329	212
T50	329	331	336	335	262
T90	351	353	364	313	326
IC	40,15	57,78	38,90	51,61	50,34

Cookson e colaboradores⁸³ mostraram dados comparativos entre o índice de cetanos calculado com base na ASTM D-4737, ASTM D-976 e o número de cetanos medido no diesel mineral. Os testes realizados neste trabalho foram efetuados com 81 amostras e na **Tabela VIII** pode ser observado que nos três casos a faixa de valores encontrados foi muito semelhante.

Tabela VIII- Comparação de índice de cetanos e número de cetanos em amostras de diesel mineral^{83,89,90}.

Propriedades		Faixa de valores
Índice de Cetanos	ASTM 4737	32 a 76
Índice de Cetanos	ASTM D-976	30 a 70
Número de Cetanos	Ref. 89,90	32 a 71

2.6 OBJETIVOS DESTE TRABALHO

A partir das informações apresentadas até aqui, estabeleceram-se os seguintes objetivos para este trabalho:

2.6.1 Objetivo geral

Avaliar propriedades físicas, químicas e combustíveis além do consumo específico, em formulações de biodiesel de sebo bovino com petrodiesel metropolitano, produzidos em escala semi-industrial em uma usina piloto.

2.6.2 Objetivos específicos

- ❖ Determinar o índice de acidez do biodiesel e da matéria-prima de acordo com normas oficiais específicas.
- ❖ Avaliar o percentual de conversão de ésteres metílicos e a concentração de metanol residual do biodiesel utilizando o GC-FID.
- ❖ Determinar qualitativamente e quantitativamente a composição de ésteres metílicos de ácidos graxos presentes no biodiesel de sebo utilizando o GC-MS.
- ❖ Determinar algumas propriedades físicas e químicas (índice iodo, teor de sabões e sódio e potássio) no biodiesel.
- ❖ Preparar diferentes formulações de diesel/biodiesel e comparar algumas propriedades combustíveis (densidade, viscosidade cinemática, ponto de fulgor, ponto de entupimento, faixa de destilação e índice de cetanos) destas misturas e do biodiesel com o diesel mineral.
- ❖ Testar o consumo específico do biodiesel e das misturas diesel/biodiesel em um motor a diesel monocilíndrico fazendo uma comparação com o diesel convencional.

CAPÍTULO III
PARTE EXPERIMENTAL

3.1 AMOSTRAS

Tanto a matéria-prima (sebo bovino) quanto o biodiesel foram fornecidos pela Usina-Piloto de Biodiesel, localizada em Pelotas nas dependências da Universidade Federal de Pelotas (UFPEL). O sebo bovino, usado na produção de biodiesel, foi adquirido em alguns frigoríficos da região de Pelotas (RS). O biodiesel utilizado foi produzido através de transesterificação alcalina (KOH) na usina e o diesel metropolitano foi fornecido pelo Laboratório de Combustíveis (LABCOMB) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

3.2 SOLVENTES E REAGENTES

Os reagentes e solventes utilizados no processo de transesterificação em escala semi-industrial, foram de grau comercial (KOH 85%, H₃PO₄ 85%), adquiridos da Empresa QUÍMICAMAR (Porto Alegre/ RS) e o metanol, da empresa PROSINT QUÍMICA S.A. (Rio de Janeiro/ RJ).

Os demais solventes e reagentes (metanol, NaOH 99%, BF₃ metanólico, heptano, NaCl e Na₂SO₄ anidro, fenolftaleína, KI, Na₂S₂O₃.5H₂O, amido, ciclo-hexano, ácido acético glacial, éter etílico, álcool etílico, álcool isopropílico e reagente de Wijs) todos de grau p.a, MERCK ou similar, adquiridos da PRÓ-ANÁLISE. Todas as soluções necessárias foram preparadas, segundo metodologia descrita em Morita & Assumpção⁹¹.

Os gases utilizados (H₂, N₂, He, Ar sintético) foram adquiridos da WHITE MARTINS, com pureza superior a 99 %.

Os padrões cromatográficos de ésteres metílicos dos principais ácidos graxos presentes em gorduras e óleos, grau cromatográfico foram adquiridos da SUPELCO.

3.3 PRODUÇÃO DE BODIESEL A PARTIR DA GORDURA BOVINA

O processo de obtenção do biodiesel de sebo bovino foi realizado a partir da transesterificação da gordura bovina (800 kg) com metanol (200 L), na presença de

hidróxido de potássio (16 kg), que é uma base forte e atua como catalisador. A reação foi efetuada em um reator (**Figura 2a**) com capacidade de produção de 800 L/dia a uma temperatura de 65°C. O tempo de reação para a conversão dos ésteres foi de 90 minutos. O glicerol formado como um subproduto da reação foi separado dos ésteres metílicos por decantação (**Figura 2b**), observando o ponto de corte pelos visores. A purificação do biodiesel foi feita através de dois ciclos de lavagem sendo um com água acidificada, seguidos de decantação simples no próprio reator.



Figura 2. Fotografias do reator da usina-piloto de biodiesel: **(a)** visão geral do reator/decantador; **(b)** detalhe dos visores do reator

3.4 CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL DE GORDURA ANIMAL

3.4.1 Análise qualitativa do sebo bovino e do biodiesel

A análise qualitativa do sebo bovino e do biodiesel foi efetuada por GC/MS (cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas) em um equipamento da Shimadzu modelo QP 5050A equipado com uma coluna capilar OV-5 (30 m x 0,25 mm x 0,25 μm). A programação de temperatura utilizada foi de 160°C permanecendo 2 min e depois variando 5°C min^{-1} até 280°C onde permaneceu durante 10 min. O injetor *split/splitless* operando no modo *split* (1:100), e a interface foram mantidos a 280°C; o Hélio foi utilizado como gás de arraste (fluxo de 1 mL min^{-1}) e a análise foi realizada no modo SCAN.

A amostra de sebo bovino foi derivatizada antes da análise cromatográfica. As análises cromatográficas dos triacilgliceróis na gordura e no óleo são normalmente realizadas depois da sua conversão nos ésteres metílicos derivados correspondentes (FAMES) devido à sua baixa volatilidade.

A derivatização dos ácidos graxos foi efetuada com BF_3 metanólico seguindo o método oficial da AOAC-IUPAC com pequenas modificações⁹²⁻⁹⁶. Aproximadamente 150 mg da gordura foram refluxados por 10 min com 4 mL de NaOH metanólico 0,5 mol L^{-1} . Após esse tempo, 5 mL de BF_3 metanólico foram adicionados e a mistura foi refluxada por mais 2 minutos, seguido pela adição de 10 mL de n-hexano. Posteriormente, uma solução aquosa de NaCl foi adicionada sob agitação, e em seguida a camada de hexano contendo os FAMES foi separada, seca com sulfato de sódio anidro e diluída para posterior análise no GC/MS.

A composição dos ésteres metílicos dos ácidos graxos (FAMES) foi determinada pela comparação do espectro de massas de cada pico com aqueles da biblioteca do GC/MS e também pela comparação adicional dos tempos de retenção com padrões cromatográficos que foram injetados nas mesmas condições da amostra.

3.4.2 Determinação dos ésteres metílicos totais

A determinação quantitativa dos ésteres metílicos totais no biodiesel foi realizada pelo método EN 14103 que utiliza a cromatografia gasosa com detector de ionização em chama (GC-FID da Shimadzu GC 17A), equipado com uma coluna de polietilenoglicol Carbowax-20M (30 m x 0.25 mm x 0.25 μ m). Este método de análise se aplica ao biodiesel para a quantificação dos ésteres metílicos ou etílicos de C14 a C24, utilizando como padrão interno o dodecanoato de metila, o qual foi utilizado para o cálculo quantitativo. Esta foi uma pequena modificação no método para adaptá-lo ao sebo bovino, uma vez que o padrão interno utilizado originalmente na norma é o heptadecanoato de metila, que é um componente comum em sebos bovinos e não é encontrado em óleos vegetais. A programação de temperatura foi de 160°C até 200°C com 20°C/min e a partir desta temperatura até 230°C com 5°C/min, permanecendo 6 minutos nesta temperatura. As outras condições cromatográficas utilizadas estão descritas na **Tabela IX**.

Tabela IX – Condições cromatográficas para a quantificação do percentual de ésteres metílicos do biodiesel.

Condições Cromatográficas	
Injetor split	1/100
Temperatura do detector e injetor	230°C
Temperatura do forno e da coluna	160°C
Gás de arraste	Hélio
Pressão do gás de arraste	30 a 100 kpa
Fluxo do gás de arraste	1 mL/min
Volume de injeção	1 μ L

A análise foi realizada pesando-se aproximadamente 100 mg de amostra em um balão volumétrico de 10 ml e completando o volume com heptano. Em seguida, transferiu-se 100 μ L desta solução para um balão volumétrico de 1 mL, adicionou-se 25 μ L da solução de dodecanoato de metila (10000 mg L⁻¹) e completou-se o volume com heptano. As análises foram realizadas em triplicata. Para o cálculo da percentagem de ésteres totais foi utilizada a seguinte equação:

$$PE = \frac{(AT - API) \times 250 \times 100}{(API) \times m \text{ (mg/mL)}}$$

Onde:

PE = Percentagem de ésteres na amostra

AT = Área total obtida

API = Área do padrão interno

m = massa da amostra

250 = concentração do PI em 1 mL

3.4.3 Determinação do metanol residual

A determinação da concentração de metanol residual foi realizada seguindo o método EN 14110 que também utiliza o GC-FID, porém com uma coluna capilar de metilpolisiloxano OV-5 (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm). O padrão interno utilizado neste método é o álcool isopropílico.

A programação de temperatura foi de 50°C até 100°C com 2°C min⁻¹. As outras condições cromatográficas utilizadas estão apresentadas na **Tabela X**.

Tabela X – Condições cromatográficas para a determinação da concentração residual de metanol no biodiesel de sebo

Condições Cromatográficas	
Injetor split	1/100
Temperatura do detector e injetor	150°C
Temperatura do forno e da coluna	50°C
Gás de arraste	Hélio
Pressão do gás de arraste	40 kpa
Fluxo do gás de arraste	1 mL/min
Volume de injeção	500 µL

A análise foi realizada utilizando-se uma solução padrão de FAMES fortificada com metanol. Esse padrão de FAMES foi obtido de uma amostra de biodiesel, que foi purificada, através de sucessivas lavagens com água, até não restar nenhum resíduo

de metanol, seguido de processo de secagem descrito na prEN 14110. A solução padrão foi preparada em um balão de 25 mL, adicionando-se 142 μ L de metanol e completando-se o volume com o padrão de FAMES. Em seguida, pesou-se aproximadamente 5,0 g deste FAME padrão, adicionou-se 7 μ L do padrão interno 2-propanol e colocou-se a 80°C por 45 minutos em bloco de aquecimento. Após esse tempo, pesou-se aproximadamente 5,0 g de amostra de biodiesel, adicionou-se 7 μ L de 2-propanol e colocou-se no bloco de aquecimento. A amostra padrão dos FAMES, sem o metanol, foi utilizada como branco e foi preparada nas mesmas condições da solução padrão. Também foram preparadas três soluções de calibração com padrão de FAMES e Padrão interno. Foram injetados 500 μ L, em triplicata, de cada uma dessas soluções (FAMES, padrão FAMES de calibração e amostras de biodiesel).

O fator de calibração F é calculado para cada solução de calibração de acordo com a equação abaixo e deve ser expresso arredondando o mais próximo de 0,01.

$$F = \frac{(C_{em} \cdot S_i)}{(C_i \cdot S_{em})}$$

Onde:

C_i = Conteúdo de 2-propanol na solução de calibração (% m/m);

C_{em} = Conteúdo de metanol na solução de calibração (% m/m);

S_i = A área do pico do 2-propanol;

S_{em} = A área do pico do metanol

O conteúdo de metanol da amostra (C_m) é expresso em % m/m e calculado de acordo com a equação abaixo e arredondado para duas casas decimais.

$$C_m = \frac{(F \cdot S_m \cdot C_i)}{S_i}$$

Onde:

F = Fator de calibração obtido anteriormente;

C_i = Conteúdo de 2-propanol adicionado na amostra (% m/m);

S_i = A área do pico do 2-propanol;

S_m = A área do pico do metanol

3.4.4 Análise quantitativa do biodiesel de sebo bovino

A análise quantitativa do biodiesel foi realizada com condições cromatográficas iguais às utilizadas na análise qualitativa, com o mesmo equipamento e a mesma coluna, porém foi feita uma seleção de íons (69, 74 e 81) que pudessem ser monitorados pelo modo SIM (Monitoramento de íons selecionados) e quantificados separadamente. Antes da análise foram preparadas soluções estoques de concentrações na faixa de 1500 mg L^{-1} de cada padrão de éster metílico e a partir destes, foi preparada uma mistura com todos os padrões na concentração de 100 mg L^{-1} . O dodecanoato de metila foi colocado na mistura como padrão interno (PI). A amostra foi preparada em uma solução na mesma concentração da mistura de padrões, adicionando-se o PI. A programação de temperatura utilizada para injeções de padrões e amostra foi de 160°C permanecendo 2 min e depois a uma velocidade 5°C min^{-1} até 280°C onde permaneceu durante 10 min. A **Tabela XI** apresenta os padrões de ésteres metílicos utilizados nas análises qualitativa e quantitativa com suas fórmulas moleculares e os íons selecionados.

Tabela XI - Padrões de ésteres metílicos utilizados na análise qualitativa e quantitativa do biodiesel de sebo bovino.

Nº Carbonos*	Ésteres Metílicos	Fórmula Molecular**	Íons
C14:0	Miristato de Metila	C ₁₅ H ₃₀ O ₂	74
C15:0	Pentadecanoato de Metila	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	74
C16:1	Palmitoleato de Metila	C ₁₇ H ₃₂ O ₂	74
C16:0	Palmitato de Metila	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	74
C17:0	Heptadecanoato de Metila	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	74
C18:3	Linolenato de Metila	C ₁₉ H ₃₂ O ₂	74
C18:2	Linoleato de Metila	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	69
C18:1	Oleato de Metila	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	81
C18:1	Elaidato de Metila	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	81
C18:0	Estearato de Metila	C ₁₉ H ₃₈ O ₂	74
C20:0	Araquidato de Metila	C ₂₁ H ₄₂ O ₂	74
C22:0	Behenato de Metila	C ₂₃ H ₄₆ O ₂	74

* ácidos graxos

** ésteres metílicos

A determinação da composição quantitativa dos ésteres metílicos de ácidos graxos presentes no biodiesel de sebo foi efetuada utilizando o método Moretto e Fett. Devido ao fato da intensidade do sinal dada pelo detector não depender apenas da quantidade, mas também do tipo de composto, fez-se necessário o uso de fatores de resposta para a conversão da área do pico em percentagem em massa. Os fatores de resposta foram calculados partindo da composição conhecida da mistura de padrões e das áreas de pico de acordo com a equação abaixo:

$$f_i = \frac{C_{im}}{A_{im}}$$

Onde:

f_i = Fator de resposta do composto i ;

C_{im} = Concentração do composto i na mistura padrão em percentagem de massa;

A_{im} = Percentagem de área do composto i.

O cálculo da composição em percentagem em massa de cada composto na amostra de biodiesel foi efetuado de acordo com a equação abaixo:

$$C_i = \frac{100 \cdot F_i \cdot f_i}{F_1 f_1 + F_2 f_2 + \dots + F_n f_n}$$

Onde:

C_i = Concentração do composto em percentagem em massa;

F_i = Área do pico do composto i;

f_i = Fator de resposta do composto i.

3.5 PREPARO DAS FORMULAÇÕES DIESEL/BIODIESEL

As formulações de combustíveis foram obtidas através da mistura de biodiesel de sebo bovino com diesel metropolitano. Foram utilizadas sete misturas (B2, B5, B10, B20, B30, B40 e B50), em que o número indica o percentual de biodiesel na mistura. As formulações foram preparadas, em proporções volumétricas, aquecendo-se o biodiesel a 60°C, sob agitação magnética como mostra a **Figura 3**. Em seguida, o biodiesel foi misturado com o diesel nas quantidades estabelecidas em cada formulação.



Figura 3. Fotografia das amostras de biodiesel de sebo bovino, diesel metropolitano e de uma mistura diesel/biodiesel.

3.6 PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS DO BODIESEL E DAS FORMULAÇÕES DIESEL/BODIESEL

Algumas propriedades dos combustíveis como densidade, viscosidade, ponto de fulgor e ponto de entupimento, foram avaliadas de acordo com as especificações da ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas) e normas ASTM (American society for Testing and Materials) pelo LABCOMB (UFRGS).

As análises de faixa de destilação foram realizadas de acordo com o método especificado na NBR 9619 da ABNT e D 86 da ASTM no LACOM-CEFET/RS (Laboratório de Combustíveis do Centro Federal de Educação Tecnológica do Rio Grande do Sul).

O índice de cetanos foi calculado a partir dos dados obtidos para densidade e curva de destilação usando a norma ASTM D 4737.

Os procedimentos para a determinação dos índices de iodo, acidez, teor de sabões e teor de sódio e potássio foram realizados nos laboratórios de química analítica da UFRGS de acordo com os padrões ASTM e AOCS.

3.6.1 Índice de Iodo

O índice de iodo foi determinado no sebo bovino e no biodiesel de origem animal seguindo as especificações da ASTM EN 14111, a qual foi modificada de acordo com a regra 9 da EN ISO 3961¹, porque no caso de índice de iodo abaixo de 100 a massa de amostra teste deve ser ajustada. Então, pesou-se aproximadamente 1 g de amostra, colocou-se em um frasco de 500 mL e dissolveu-se usando 20 mL de solvente (solução 1:1 de ácido acético glacial/ciclo-hexano). Adicionou-se 25 mL de reagente de Wijs deixou-se no escuro durante 1h. Após o término da reação adicionou-se 20 mL de solução de iodeto de potássio e 150 mL de água. Titulou-se com solução padrão de tiosulfato de sódio até que a cor amarela do iodo desaparecesse aos poucos. Adicionaram-se gotas de solução de amido, e continuou-se a titulação até que a cor azul desaparecesse totalmente. O teste em branco foi realizado simultaneamente e as amostras foram testadas em triplicata. O índice de iodo (I_I) foi determinado a partir da equação abaixo, a qual apresenta o resultado em g de iodo/100 g de amostra.

$$I_I = \frac{12,69 \cdot C \cdot (V_1 - V_2)}{m}$$

Onde:

C = concentração exata de moles/L da solução padronizada de tiosulfato de sódio

V_1 = volume em mL da solução padrão de tiosulfato de sódio usada no teste em branco

V_2 = volume em mL da solução padrão de tiosulfato de sódio usada para a titulação da amostra

m = massa em g da amostra usada no teste

3.6.2 Índice de Acidez

O índice de acidez foi avaliado no sebo bovino e no biodiesel a partir do procedimento descrito na EN 14104 usando o método ASTM D 664. De acordo com este, pesou-se 2,5 g de amostra (biodiesel e/ou sebo bovino) em um erlenmeyer.

Adicionou-se 50 mL de uma solução 2:1 de éter etílico/álcool etílico, previamente preparada e neutralizada com NaOH 0,1 mol/L e 3 gotas de fenolftaleína até ficar levemente rosa. Logo após misturou-se com a amostra e colocou-se mais 3 gotas e iniciou-se uma titulação com NaOH 0,01 mol/L até cor levemente roxa. O índice de acidez é determinado seguindo a equação abaixo, cujo resultado é expresso em mg KOH/g de amostra.

$$I_A = \frac{V_{\text{NaOH}} \cdot FC_{\text{NaOH}} \cdot 56,1 \cdot N_{\text{NaOH}}}{m}$$

Onde:

V = Volume em mL gasto da solução de NaOH na titulação

N = Concentração normal da solução de NaOH

FC = Fator de correção da solução NaOH

m = Massa em gramas da amostra utilizada

3.6.3 Teor de Sabões

A avaliação do teor de sabões foi realizada através do método Cc 17-19 da AOCS utilizado para a determinação de sabões e catalisador. De acordo com este método dissolveu-se aproximadamente 10 g de amostra em 100 mL de acetona contendo 2% de água destilada. Pesou-se 100 g de amostra lavada de ésteres metílicos. Adicionou-se 2 mL de fenolftaleína a 1% em isopropanol. Titulou-se com HCl 0,01 mol/L até mudar a cor da fenolftaleína (de vermelho para incolor). Designou-se esta quantidade de solução como "A". Adicionou-se 1 mL de azul de bromofenol (0,4 % em água). Titulou-se até a cor mudar de azul para amarelo. Designou-se esta quantidade e solução como "B". Então, a quantidade de HCl adicionada durante a primeira titulação informa quanto catalisador livre estava na amostra e a quantidade de HCl adicionada durante a segunda titulação nos informa a quantidade de sabão. O teor de catalisador e de sabões foram calculados e expressos em ppm (partes por milhão).

3.6.4 Teor de Sódio e Potássio

As determinações dos teores de sódio e potássio foram realizadas de acordo com as normas EN 14109 e EN 14108, respectivamente. Foram efetuadas preparações dos padrões e das amostras de biodiesel, sendo que as amostras e os brancos (óleo mineral Specsol) foram diluídos com xileno (Synth) e posteriormente realizou-se a leitura direta das amostras. Para as curvas de calibração utilizaram-se padrões organometálicos de 1000 mg/kg de potássio e sódio em óleo mineral (Specsol) e a partir dele foram realizadas diluições para a obtenção dos padrões, com os quais se realizou a curva de calibração. Para as determinações de potássio e sódio foi utilizado um espectrômetro de absorção atômica AAS Varian 6 (Analytik Jena), enquanto para a medida dos sinais de absorbância foram utilizadas lâmpadas de cátodo oco dos respectivos metais.

3.6.5 Índice de Cetano

Uma correlação em unidades SI é estabelecida entre o número de cetano ASTM, a densidade (ASTM D-1298), e as temperaturas dos 10%, 50% e 90% recuperados do combustível (ASTM D-86). A relação (medida de acordo com a ASTM D-4737) é dada pela seguinte equação, que define o Índice de Cetano Calculado por Equação de Quatro Variáveis (IC):

$$IC = 45,2 + (0,0892) (T_{10N}) + [0,131 + (0,901) (B)] [T_{50N}] + [0,0523 - (0,420) (B)] (T_{90N}) + [0,00049] [(T_{10N})^2 - (T_{90N})^2] + (107)(B) + (60)(B)^2$$

onde:

IC = Índice de Cetano Calculado por Equação de Quatro Variáveis,

D = Densidade a 15°C, determinado pelo Método de Teste D 1298,

DN = D - 0.85,

B = $[e^{(-3.5)(DN)}] - 1$,

T₁₀ = Temperatura dos 10% recuperados, °C, determinado pelo Método de Teste D 86 e corrigida para pressão barométrica padrão,

$$T_{10N} = T_{10} - 215,$$

T_{50} = Temperatura dos 50% recuperados, °C, determinado pelo Método de Teste D 86 e corrigida para pressão barométrica padrão,

$$T_{50N} = T_{50} - 260,$$

T_{90} = Temperatura dos 90% recuperados, °C, determinado pelo Método de Teste D 86 e corrigida para pressão barométrica padrão, e

$$T_{90N} = T_{90} - 310.$$

O IC calculado para algumas amostras de biodiesel, segundo Alcântara e colaboradores³⁵, tem uma correlação bastante adequada com seus números de cetano (NC) encontrados experimentalmente, sendo ainda mais fácil de determinar. A equação encontrada para esta correlação está dada abaixo e apresentou $R^2 = 0,981$, tendo sido testada para vários tipos de biodiesel de óleos diferentes.

$$IC = 45,751 + 0,3071 NC$$

Outra forma de determinar IC é através da norma ASTM D 976, sendo indicado como ICC (Índice de Cetano Calculado). A fórmula do ICC através desta norma representa um meio para estimar diretamente o número de cetano ASTM de combustíveis destilados por densidade e o ponto de ebulição médio. O valor do índice é computado por uma equação que é particularmente aplicável para combustíveis em linha, matérias-primas cataliticamente craqueadas e mistura dos dois:

$$ICC = 454.74 - 1641.416 D + 774.74 D^2 - 0.554 B + 97.803 (\log B)^2$$

onde:

D = densidade a 15°C, g/mL, determinada pelo Método de Teste D 1298, e

B = temperatura de ebulição média, °C, determinado pelo Método de Teste D 86 e corrigido para a pressão barométrica padrão.

A literatura apresenta diversas aplicações das duas formas de determinação dos índices de cetano^{74,76,78,81-85}. Pela abrangência e aceitação, escolheu-se para este trabalho o IC calculado pela norma ASTM D-4737, a qual sofreu uma pequena

modificação, em função da análise de densidade ter sido realizada a 20°C e, não a 15°C como seria de acordo com a norma ASTM para IC.

3.7 TESTES EM MOTOR

A eficiência do processo de combustão do biodiesel e das formulações diesel/biodiesel de sebo foi avaliada através do consumo específico (g/kWh), utilizando um motor a diesel no laboratório de Desenvolvimento em Combustíveis, sob responsabilidade do Prof. Dr. Renato Cataluña, nas dependências da UFRGS.

O consumo específico de um combustível é um parâmetro de comparação muito utilizado para demonstrar a eficiência do motor enquanto está transformando a energia contida no combustível em trabalho. O motor a diesel Toyama (**Figura 4(a)**) utilizado nos testes é um modelo T 70F, estacionário, com injeção direta de combustível e, é usado como gerador de energia. A potência nominal foi de 4000 W e operou-se em 3600 rpm com a injeção de combustível através de uma bomba ajustada para liberar 240 V.

A energia produzida no gerador alimenta um banco de resistores elétricos de 1800 W. A potência liberada por este gerador é o produto da voltagem pela amperagem que são fornecidas ao banco de resistências. A voltagem e a amperagem são continuamente, obtidas através de um sistema computadorizado, pois com este sistema os valores de tensão e corrente elétrica são coletados diretamente com uma placa de aquisição de dados CIO-DAS 08 (*Measurement Computing Corp*).

O consumo específico dos combustíveis foi obtido baseado na razão entre a vazão mássica de combustível que alimenta o motor (g/h) e a potência dissipada (kW) no banco de resistências. A vazão mássica dos combustíveis foi medida através da utilização de uma célula de carga (capacidade de 10 kg), cujo sinal elétrico foi obtido continuamente em função do tempo, através de um sistema de aquisição de dados computadorizado.

Este sistema fornece um gráfico com uma reta tangente, onde o produto do coeficiente angular da reta ajustada (a partir dos valores da tensão da célula de carga em função do tempo) pelo fator de calibração da célula de carga forneceu a vazão

mássica de combustível. O consumo específico foi obtido pela vazão mássica versus potência. O sistema com os cilindros utilizados para condicionar os combustíveis com a célula de carga está apresentado na **Figura 4(b)**.

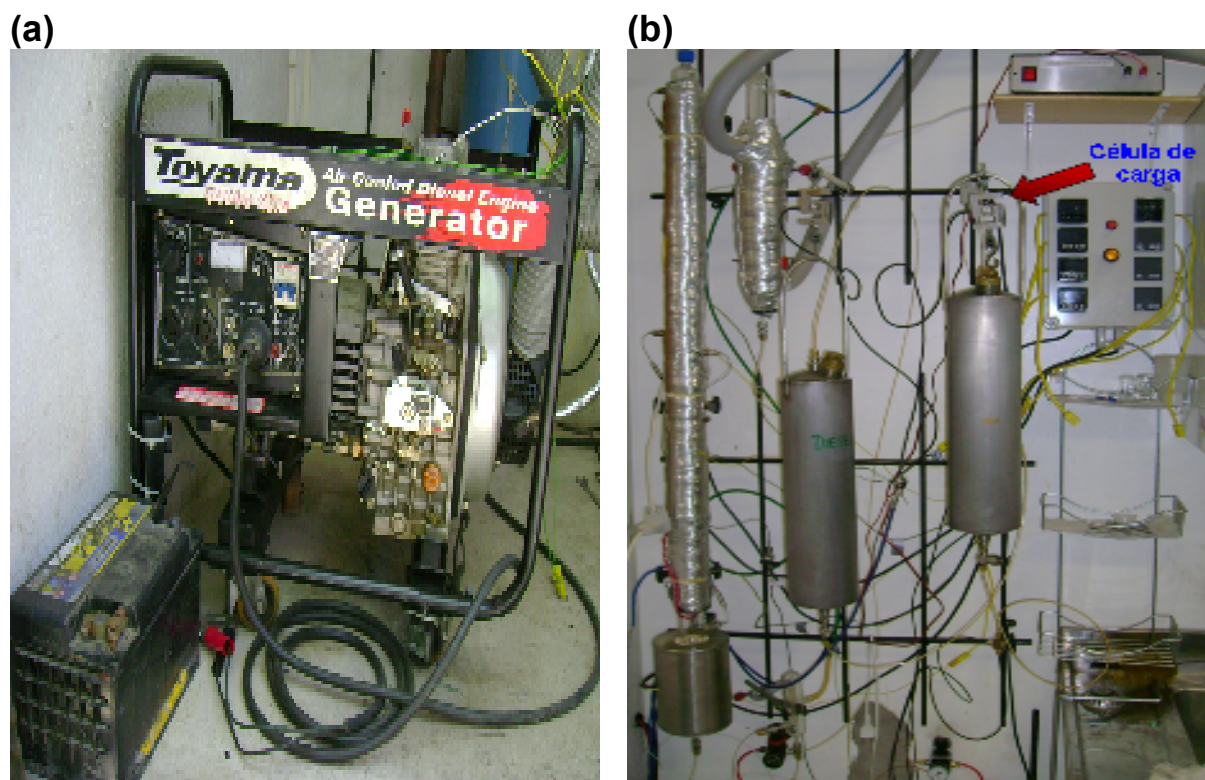


Figura 4. (a) Fotografia do motor a diesel Toyama modelo T 70F usado nos testes de consumo específico do biodiesel e das formulações biodiesel/diesel e (b) Fotografia do sistema de cilindros para alimentação de combustível com a célula de carga para medir a vazão mássica.

Os testes começaram com o motor operando com diesel metropolitano durante 10 minutos para o aquecimento do sistema. Depois colocou-se a célula de carga no cilindro do diesel e realizou-se as medições durante 10 minutos. Em seguida o motor passou a ser alimentado com a mistura B2 nos primeiros 10 minutos, sem a célula de carga, apenas para limpar o sistema e depois mais 10 minutos com a célula de carga realizando as medições. Este procedimento foi realizado para todas as formulações diesel/biodiesel nas proporções especificadas no item 5 deste capítulo e posteriormente com B70, B80 e B100, encerrando com o diesel metropolitano. Estes ensaios foram realizados em triplicata para todas as amostras de combustível.

O consumo das formulações diesel/ biodiesel e do B100 foi calculado em relação ao consumo de diesel metropolitano utilizado como referência, de acordo com a equação seguinte:

$$C_m = \frac{C_B - C_D}{C_D} \times 100$$

Onde:

C_m = Consumo de Combustível no Motor

C_B = Consumo de Biodiesel no Motor

C_D = Consumo de Diesel no motor

3.7.1 Entalpia de combustão

A entalpia de combustão, é definida como a quantidade de calor liberado por unidade de massa ou volume de combustível quando este queima completamente formando dióxido de carbono (CO_2) e água. Esta propriedade foi determinada experimentalmente no Laboratório de desenvolvimento em combustíveis de acordo com o procedimento descrito na ASTM D 240. Foram determinados o poder calorífico do biodiesel de sebo e do diesel metropolitano utilizado como referência.

CAPÍTULO IV
RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 CARACTERIZAÇÃO CROMATOGRÁFICA DA MATÉRIA-PRIMA E DO BIODIESEL

4.1.1 Análise qualitativa do sebo bovino e do biodiesel

Algumas das propriedades como as especificadas em padrões, podem ser restritas, pela estrutura dos ésteres graxos presentes no biodiesel. O biodiesel é uma mistura de ésteres graxos em que cada éster constituinte contribui para as propriedades do combustível. A estrutura destes ésteres pode afetar propriedades como qualidade de ignição, calor de combustão, fluidez a frio, estabilidade a oxidação, viscosidade e lubrificidade¹⁰.

A **Figura 5** mostra o cromatograma (GC/MS) do sebo (depois da derivatização com metanol/BF₃) e do biodiesel obtido a partir deste.

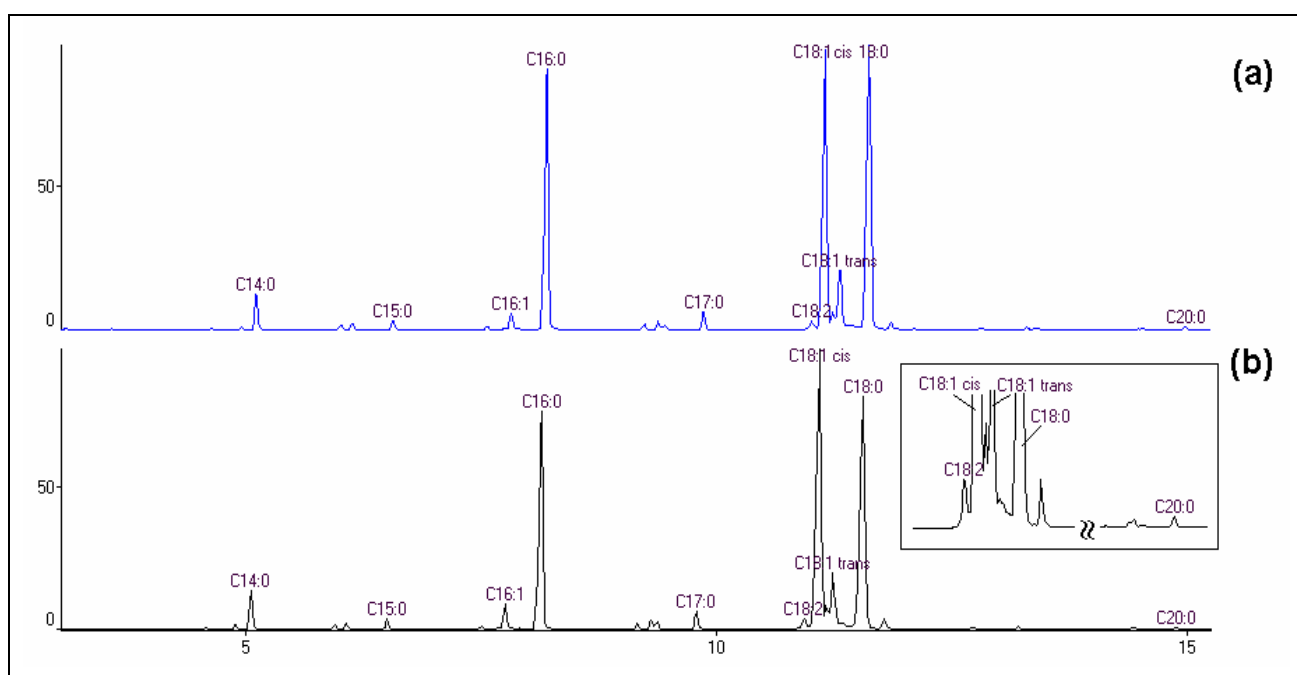


Figura 5: Cromatogramas (GC/MS) do sebo bovino derivatizado(a) e do biodiesel(b)

De acordo com a **Figura 5** é possível observar que a composição da matéria-prima e do biodiesel é muito semelhante. As duas amostras apresentaram picos mais

intensos para os ésteres metílicos de ácidos saturados (palmítico e esteárico), entretanto este dado é apenas qualitativo necessitando da análise quantitativa para se ter uma informação real dos compostos predominantes.

4.1.2 Determinação dos ésteres metílicos totais e metanol residual

Nas análises cromatográficas realizadas no GC/FID, para avaliar a conversão total de ésteres metílicos, encontrou-se um valor médio de 95,0 % demonstrando que o biodiesel obtido na reação de transesterificação da gordura bovina, apresentou uma boa conversão de ésteres metílicos de ácidos graxos.

A análise, efetuada no mesmo equipamento, porém para avaliar a concentração de metanol residual no biodiesel, encontrou o valor de 0,06 %, também demonstrando a eficiência do processo de remoção de álcool, visto que o teor de metanol encontrado na amostra foi muito pequeno, considerando que o limite máximo para a concentração de metanol é 0,5.

4.1.3 Análise quantitativa do biodiesel de sebo bovino

A **Tabela XII** mostra o percentual de cada éster metílico encontrado na análise quantitativa do biodiesel de sebo, e a **Figura 6** apresenta o cromatograma (GC/MS – modo SIM) para esta amostra.

Os resultados obtidos na análise quantitativa reforçam a idéia de que, a principal diferença entre o biodiesel de gordura bovina e o de óleos vegetais está na sua composição de ácidos graxos, pois contrariamente ao sebo bovino os óleos de origem vegetal apresentam uma alta concentração de ácidos graxos insaturados.

O fato dos ésteres metílicos de sebo apresentarem um percentual maior de compostos saturados (C14:0, ácido mirístico; C16:0, ácido palmítico; C18:0, ácido esteárico) é vantajoso, devido a dois fatores: primeiro, estes compostos tem altos números de cetanos e segundo, eles são menos propensos à oxidação e polimerização que os insaturados^{5, 6, 49, 56, 69}. Entretanto, os ácidos graxos saturados apresentam uma tendência a cristalizar em temperaturas baixas, o que pode limitar o uso destes biocombustíveis em áreas de clima frio^{5, 6, 49, 56}.

Tabela XII: Composição quantitativa do biodiesel de sebo bovino.

Pico	tR	Nº C	Ácido	Fórmula(*)	Biodiesel de sebo
1	3,02	C12:0	Láurico (PI)	$C_{13}H_{26}O_2$	-
2	5,05	C14:0	Mirístico	$C_{15}H_{30}O_2$	4,36
3	6,52	C15:0	Pentadecanóico	$C_{16}H_{32}O_2$	1,62
4	7,76	C16:1	Palmitoleico	$C_{17}H_{32}O_2$	2,23
5	8,09	C16:0	Palmitico	$C_{17}H_{34}O_2$	26,42
6	9,76	C17:0	Heptadecanóico	$C_{18}H_{36}O_2$	1,54
7	10,95	C18:2	Linoléico	$C_{19}H_{34}O_2$	0,86
8	11,14	C18:1	Oléico (isomero cis)	$C_{19}H_{36}O_2$	26,58
9	11,17	C18:1	Elaídico (isômero trans)	$C_{19}H_{36}O_2$	1,92
10	11,44	C18:0	Esteárico	$C_{19}H_{38}O_2$	34,47
Total de saturados					68,41
Total de insaturados					31,59

(*) ésteres metílicos

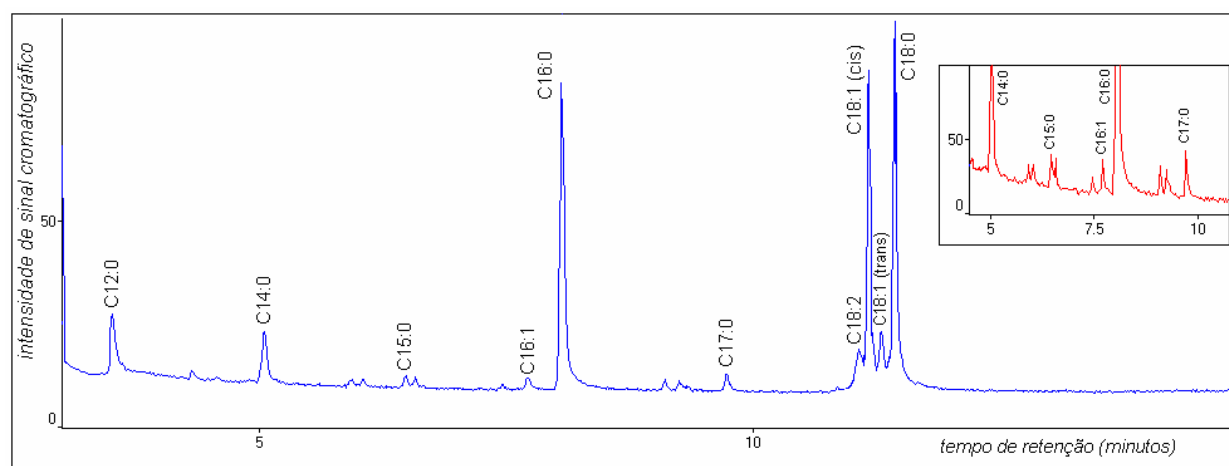


Figura 6: Cromatograma (GC/MS) para o biodiesel de sebo bovino.

A análise quantitativa do biodiesel de sebo confirmou a presença de uma maior concentração de ácidos graxos saturados na amostra, a qual já foi observada anteriormente na análise qualitativa. O composto predominante na amostra de biodiesel foi o éster metílico de ácido esteárico (C18:0).

A literatura oferece dados com a composição química de biodiesel de vários óleos vegetais e também de algumas gorduras animais. A **Tabela XIII** mostra novamente a composição do biodiesel de sebo bovino determinada neste trabalho com a finalidade de realizar uma comparação com a composição de outros biocombustíveis que foram encontrados na literatura. Segundo os autores citados, entre os biocombustíveis de gorduras animais listados na Tabela XIII, apenas as amostras de biodiesel de sebo e de pato, os quais apresentaram uma concentração maior de ácidos graxos saturados, demonstraram maior semelhança com os dados da composição do biocombustível avaliado neste trabalho. Quanto aos biocombustíveis provenientes de óleos vegetais, a **Tabela XIII** mostra valores que eram esperados, ou seja, todas as amostras de biodiesel vegetal apresentaram um percentual maior de ácidos graxos insaturados.

4.2 PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS DO BODIESEL E DAS FORMULAÇÕES DIESEL/BODIESEL

4.2.1. Propriedades analisadas apenas para a matéria prima e biodiesel puro:

A **Tabela XIV** apresenta as principais propriedades físicas e químicas encontradas para a gordura bovina, biodiesel de sebo e mostra uma comparação com dados de amostras de biodiesel de alguns óleos vegetais encontrados na literatura^{16,21,30,104}.

Tabela XIII - Comparação da composição qualitativa e quantitativa do biodiesel de sebo com biodiesel de outras gorduras animais e alguns óleos vegetais encontrados na literatura.

Biodiesel*	Composição Percentual de Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos														
	C14:0	C15:0	C16:1	C16:0	C17:0	C18:3	C18:2	C18:1	C18:0	C20:1	C20:0	C22:1	C22:0	ΣS	ΣI
Sebo**	4,36	1,62	2,23	26,42	1,54	nd	0,86	28,5	34,47	nd	nd	nd	nd	68,41	31,59
Sebo ¹⁰⁷	3,3	1,3	3,4	25,5	1,5	0,6	2,2	38,7	21,6	nd	0,1	nd	nd	53,30	44,9
Frango ⁵⁶	0,7	nd	5,4	20,9	nd	1,07	20,5	40,9	5,6	nd	nd	nd	nd	27,2	67,87
Porco ⁵⁶	1,3	nd	2,6	23,5	0,4	nd	10,7	41,7	13,5	nd	nd	nd	nd	38,7	55
Pato ⁹⁷	0,6	nd	9	39,8	nd	nd	nd	8,6	13,2	nd	nd	nd	nd	53,6	17,6
Soja ⁹⁸⁻¹⁰²	0,1	nd	0,1	10,6-13,2	nd	1,8-7,6	51,5-56,2	22,9-24,4	3,9-4,2	nd	0,3	0,3	nd	16,5	83
Girassol ¹⁰²	0,1	nd	nd	6,5	nd	nd	63,1	19,8	4,3	nd	nd	nd	nd	10,9	82,9
Oliva ⁹⁶	nd	nd	nd	12,4	nd	0,9	7,0	76	3,8	nd	nd	nd	nd	16,2	83,9
Nozes ⁹⁶	nd	nd	nd	8,6	nd	11,5	59	18,0	2,9	nd	nd	nd	nd	11,5	88,5
Colza ¹⁰³	nd	nd	nd	2,7	nd	8,0	12,10	12,6	0,9	7,4	nd	49,8	0,7	4,3	89,6
Algodão ¹⁰²	1,1	nd	0,7	22	nd	nd	49,3	21	2,6	nd	nd	nd	nd	25,7	71
Canola ¹	nd	nd	nd	4-5	nd	9-10	20-31	55-63	1-2	nd	nd	1-2	nd	6	95,5
Linhaça ⁹⁶	nd	nd	6,7	nd	nd	50	18,2	20,7	4,6	nd	nd	nd	nd	4,6	95,6
Amendoim ¹	0,5	nd	nd	6-12,5	nd	nd	13-41	37-61	2,5-6	nd	nd	1	nd	14	76
Gergelim ¹	nd	nd	nd	7,2-9,2	nd	nd	35-48	35-46	5,8-7,7	nd	nd	nd	nd	14,9	82
Palma ¹	0,6-2,4	nd	nd	32-46,3	nd	nd	6-12	37-53	4-6,3	nd	nd	nd	nd	45,8	54

* Biodiesel de gorduras animais ou de óleos vegetais ΣS: Total de Saturados ΣI: Total de Insaturados

**Resultados obtidos experimentalmente no presente trabalho

Tabela XIV: Quantidade de sódio e potássio, teor de sabões, índices de iodo e acidez e, entalpia de combustão do biodiesel de sebo e de alguns ésteres metílicos de óleos vegetais encontrados na literatura^{16,21,30}.

Propriedade	Limites max**	Sebo	Biosebo (B100)	Colza* (B100)	Soja* (B100)	Girassol* (B100)
Índice de acidez (mg KOH/g)	0,8	0,69	0,70	0,4	0,20	0,15
Índice de iodo (g de I ₂ /100 g)	120	44,65	41,52	116,3	121,0	141,6
Teor de sódio (mg/kg)	10	-----	1,63 ± 0,52	-----	-----	-----
Teor de potássio (mg/kg)		-----	< 0,50	-----	-----	-----
Teor de sabões (ppm)	-----	-----	76,06	-----	-----	-----
Entalpia de Combustão (MJ/Kg)	-----	-----	40,8	39,7	39,6	39,6

(*) valores bibliográficos comparativos (**) Limites especificados para o diesel e para o B2

4.2.1.1 Índice de Iodo

A instabilidade a oxidação é vista como um dos maiores inconvenientes que afetam o uso do biodiesel devido à presença de duplas ligações nas cadeias de alguns compostos graxos. A auto-oxidação destes ocorre por diferentes razões dependendo do número e da posição das duplas ligações. As posições alílicas para duplas ligações são especialmente suscetíveis para a oxidação. A literatura apresenta médias relativas de oxidação que variam de 1 para oleatos (metílicos, etílicos), 41 para linoleatos, e 98 para linolenatos^{1,10,15}. Estes dados são de fundamental importância levando-se em consideração que a maioria dos óleos usados na produção de biodiesel contém quantidades significativas de FAMES insaturados¹⁰.

A **Tabela XIV** mostra que o biodiesel de origem animal, assim como sua matéria-prima apresentam baixos valores de índice de iodo, quando comparados aos índices de iodo de ésteres alquílicos originados de alguns óleos vegetais encontrados na literatura.

Em alguns experimentos mencionados no Capítulo II deste trabalho, foi possível observar que o biodiesel de canola, linhaça, colza e girassol apresentaram valores de índice de iodo acima de 100, enquanto o biodiesel de sebo bovino e sua matéria-prima demonstram valores abaixo de 50. Nos ésteres metílicos dos óleos vegetais os índices de

iodo estão diretamente relacionados com a sua alta concentração de ácidos graxos insaturados, que está em uma faixa de 82,9 a 95,6% de acordo com a **Tabela XIII**.

Consequentemente, é possível reforçar a idéia de que a gordura bovina apresenta na sua composição uma concentração maior de ácidos graxos saturados, o que vem a favorecer a sua estabilidade a oxidação, durante um maior tempo de manuseio e estocagem não ocorrendo deterioração química e diminuindo a possibilidade de formar polímeros.

4.2.1.2 Índice de Acidez

A presença de uma certa quantidade de ácido residual no biodiesel produzido indica que método de obtenção do mesmo pode não estar apropriado ou que houve excesso de ácido durante o processo de lavagem ácida. As duas situações são indesejáveis. A lavagem ácida é importante após a reação de transesterificação para remover o catalisador alcalino e possibilitar a eliminação dos problemas de emulsão causando formação de sabão. Um aumento considerável no índice de acidez também indica que pode haver ácidos graxos livres e estes fatores que aumentam o IA acabam gerando sabões e possíveis depósitos nos motores^{56,67, 68}.

As duas amostras, gordura bovina e biodiesel demonstraram valores de acidez semelhantes (**Tabela XIV**) e de acordo com os limites especificados pelas normas que é de no máximo 0,8 mg KOH/g de amostra. Entretanto o valor de IA determinado experimentalmente neste trabalho para o biodiesel de sebo é um pouco maior que os encontrados na literatura (Capítulo II) para biodiesel de colza, linhaça, banha de porco e até mesmo para sebo bovino.

4.2.1.3 Teor de sódio, potássio e sabões

Após o término da reação de transesterificação, o excesso de catalisador e os sabões formados geralmente se encontram na fase da glicerina, porém algum sabão e uma pequena quantidade de catalisador residual podem permanecer na fase dos ésteres alquílicos. Por este motivo, durante o processo de obtenção do biodiesel, é necessário

avaliar a quantidade de sabão formado indicando a eficiência do processo de lavagem para a remoção destes componentes.

O teor de sódio e potássio encontrado no biodiesel de sebo foi abaixo do limite regulamentado para biodiesel no Brasil. O teor de sabões, para o qual foi encontrado um valor pequeno (76,06 ppm), faz parte do grupo de contaminação total, que de acordo com a resolução 42 da ANP, não tem um limite estipulado.

No entanto, para contaminação de sódio + potássio a ANP aplica um limite máximo de 10 mg/kg. Então, a partir dos resultados encontrados nos três testes foi possível observar que, o processo de lavagem efetuado na produção de biodiesel de sebo foi eficiente, não deixando uma quantidade de catalisador residual e de sabões considerada significativa com capacidade de afetar a qualidade do biocombustível em questão.

4.2.2. Propriedades analisadas para biodiesel puro e suas misturas com diesel:

A **Tabela XV** apresenta os valores das principais propriedades combustíveis testadas para o biodiesel puro (B100), diesel de referência e misturas diesel e biodiesel (B2, B5, B10, B20, B30, B40, B50). Alguns destes dados são também apresentados na forma de figuras para facilitar a visualização da tendência de variação com o aumento do percentual de biodiesel nas misturas.

4.2.2.1 Densidade (a 20°C)

Embora a portaria da ANP Nº 15 de 2006 especifique limites de massa específica apenas para diesel e para a mistura diesel/biodiesel B2, os testes realizados neste trabalho avaliaram também a densidade de outras formulações, os quais mostraram que apenas o B100 apresentou valores de densidade acima do limite estipulado para o diesel metropolitano usado como referência. As formulações resultaram em valores de densidade semelhantes ao do diesel que variaram de 0,844 a 0,872 kg L⁻¹.

A literatura demonstra que o diesel mineral e o biodiesel apresentam densidades muito semelhantes, porém deve ser levado em consideração que a massa específica do biodiesel varia em função da matéria-prima utilizada na produção do mesmo¹.

Tabela XV: Algumas propriedades do diesel metropolitano (D) com o biodiesel de sebo (B100) e com as misturas biodiesel/diesel

Propriedades	Método	(*) Limites (D e B2)									
		Diesel	B2	B5	B10	B20	B30	B40	B50	B100	B100
Densidade (20°C kg/L)	ASTM D-1298	0,844	0,844	0,845	0,846	0,849	0,852	0,855	0,853	0,872	0,872
Ponto de Fulgor mínimo (°C)	ABNT/NBR 14598	40,7	43,0	43,7	44,0	46,7	48,3	52,3	56,7	156,7	156,7
Viscosidade cinemática a 40°C (mm ² /s)	ABNT/NBR 10441	2,7	2,7	2,8	2,9	3,1	3,3	3,5	3,7	5,3	5,3
Ponto de Entupim. máx. (°C)	ASTM D 6371	-15,3	-11,7	-8,3	-4,3	-3,0	-1,8	2,0	3,3	14,3	14,3
Curva Destilação (°C)	ASTM D 86										
Temperatura inicial		137,6	135,7	133,4	136,8	136,9	140,9	142,4	153,1	307,1	307,1
10 %		172,1	176,0	176,2	185,7	181,8	187,0	193,8	207,2	325,7	325,7
50%		267,0	270,7	273,8	278,5	293,1	306,0	313,0	320,5	331,0	331,0
90%		372,1	363,1	361,6	357,8	353,3	349,7	348,6	345,4	343,0	343,0
Temperatura final		400,1	400,9	399,4	386,1	383,4	376,0	370,2	363,6	344,4	344,4
Índice de Cetano		46,52	47,15	47,42	48,13	48,84	49,64	49,52	52,12	60,35	60,35

(*) limites da legislação brasileira para petrodiesel (D) e para 2 % de biodiesel na mistura diesel/biodiesel

A literatura também oferece alguns dados que mostram que a densidade de ésteres metílicos originados do óleo de algodão e, a densidade de uma mistura B20 (com 20% de biodiesel de soja e 80% de diesel mineral), apresentam valores de 0,885 e 0,847 kg/L respectivamente. Estes valores demonstram a semelhança desta propriedade entre o biodiesel de gordura animal e o de óleos vegetais. Além disso, já estão sendo testados óleos de plantas indianas na produção de biodiesel, os quais de acordo com o experimento mencionado no capítulo II também apresentam valores de massa específica comparáveis com os do biodiesel de sebo.

Conforme a **Figura 7** pode-se perceber que a densidade sofre um pequeno aumento proporcional ao incremento de biodiesel nas misturas diesel/biodiesel.

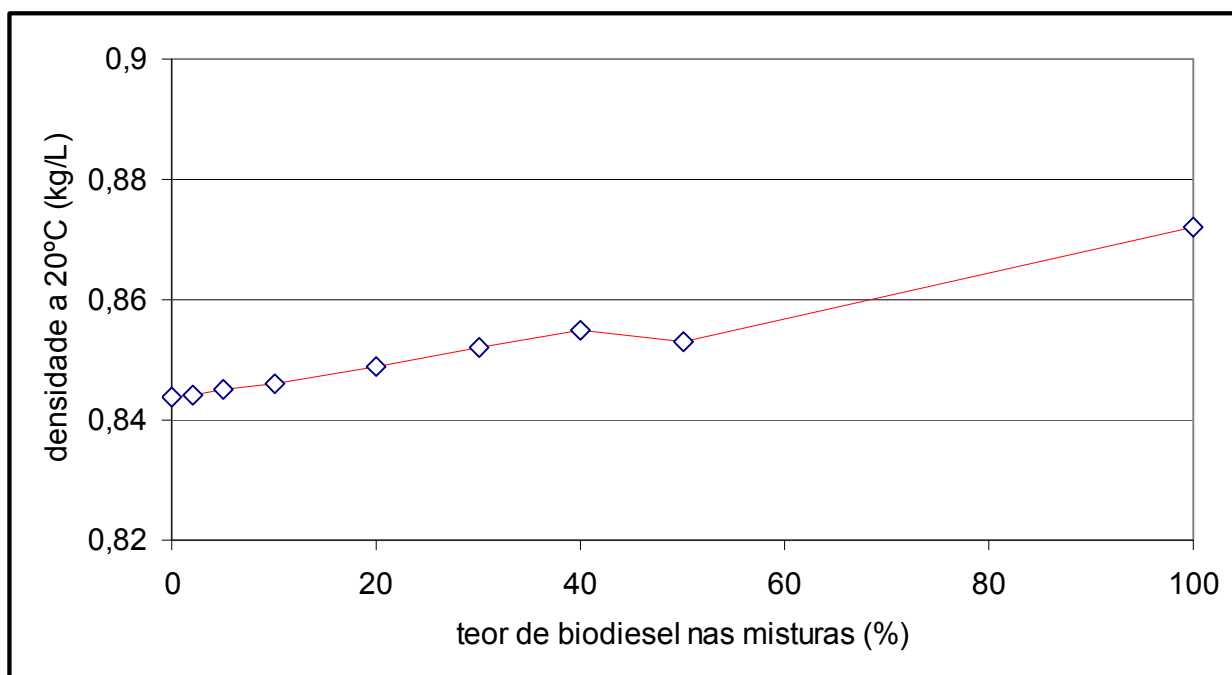


Figura 7: Dados da densidade para diesel metropolitano (B0), biodiesel (B100) de sebo e misturas.

4.2.2.2 Viscosidade Cinemática

O biodiesel e suas respectivas misturas com diesel convencional geralmente apresentam uma viscosidade um pouco maior que a do petrodiesel puro, mas diminuem com o aumento da temperatura¹⁰⁵. Um fator que pode contribuir para um aumento na viscosidade do biodiesel é a contaminação com glicerina^{1,106}.

Os ésteres metílicos de sebo bovino, como mencionado anteriormente, apresentam na sua composição um alto conteúdo de ácidos graxos saturados, logo, a viscosidade encontrada para o biodiesel de sebo puro (5,3 mm²/s) e para formulações foi um pouco maior que a do diesel, porém se encontram dentro do limite de viscosidade estabelecido para o diesel de petróleo. Entretanto, como pode ser observado na **Tabela XV** e na **Figura 8**, todas as formulações diesel/biodiesel apresentaram valores de viscosidade comparáveis com os do petrodiesel.

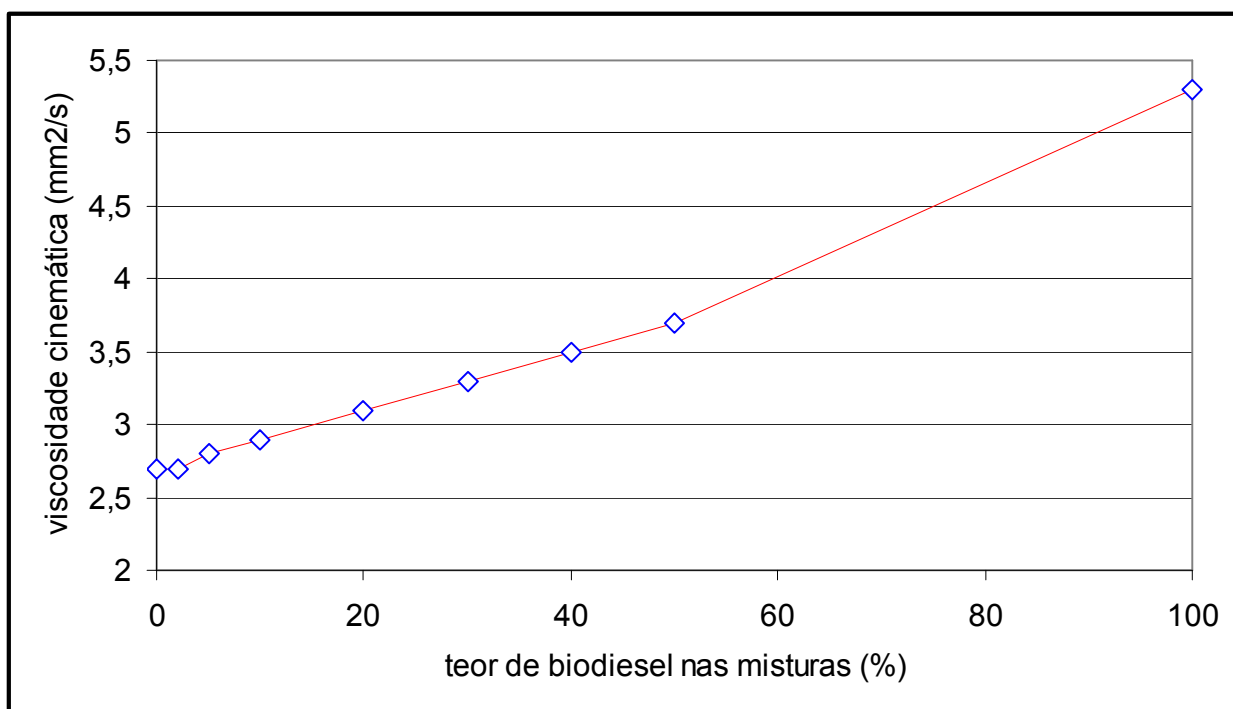


Figura 8: Variação da viscosidade cinemática para diesel metropolitano (B0), biodiesel (B100) de sebo e misturas.

De acordo com a literatura (**Tabela III**) foi possível dizer que a viscosidade determinada para o biodiesel de sebo apresentou um valor menor que a do biodiesel de seringueira ($5,8 \text{ mm}^2/\text{s}$) e um pouco maior que a dos ésteres metílicos de colza, algodão e soja.

O biodiesel de sebo também apresentou valores de viscosidade cinemática comparáveis com os de biodiesel de colza ($3,5\text{-}5,0 \text{ mm}^2/\text{s}$) e da mistura B20 de colza com diesel ($3,1 \text{ mm}^2/\text{s}$), realizados em outro experimento conforme citado no Capítulo II.

O controle da viscosidade tem como objetivo permitir a boa atomização do óleo e preservar suas características lubrificantes. Os altos valores de viscosidade podem levar a outros problemas como desgaste das partes lubrificadas do sistema de injeção, vazamento da bomba de combustível, atomização incorreta na câmara de combustão e dano nos pistões^{10,24,51}.

4.2.2.3 Índice de Cetano

A partir dos dados de densidade e curva de destilação, foram calculados os índices de Cetano e estimados os números de cetano, conforme descrito na parte experimental. Os valores estão também apresentados na **Tabela XV**, para biodiesel puro e misturas diesel/biodiesel. Para melhor visualização estes dados estão apresentados também na **Figura 9**.

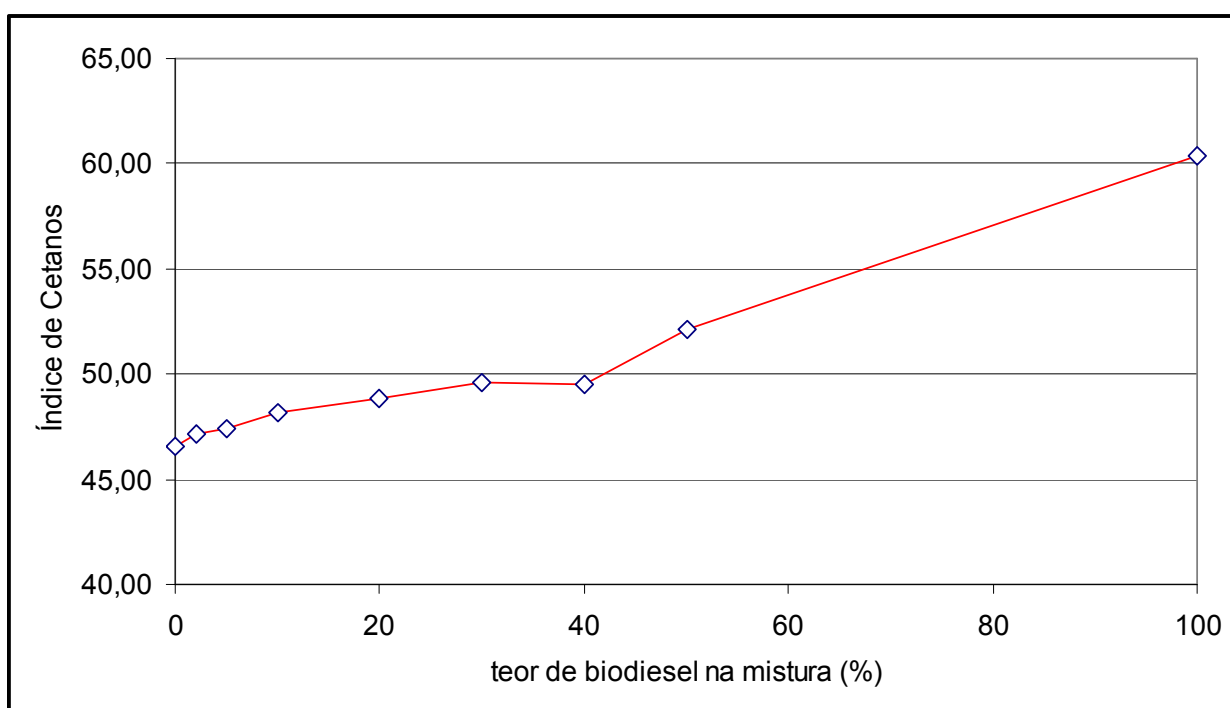


Figura 9: Índices de cetanos calculados para diesel metropolitano (B0), biodiesel (B100) de sebo e misturas.

Os valores de IC encontrados para o B100 e para todas as misturas diesel/biodiesel foram todos acima de 45 e, conseqüentemente, maiores que o IC encontrado para o diesel metropolitano usado como referência. Além disso, foi observado que o aumento da concentração de biodiesel nas formulações diesel/biodiesel aumentou também o IC.

Ao fazer uma comparação entre o índice de cetanos calculado para o B100 neste trabalho, com os dados da literatura, foi possível observar que os resultados de IC do biodiesel sebo mostraram valores semelhantes aos de biodiesel de sebo e maiores que do biodiesel de soja encontrados na literatura (**Tabelas VI, VII e VIII**).

De acordo com o IC encontrado para os ésteres metílicos de ácidos graxos provenientes de sebo bovino, é possível dizer que o biodiesel puro e suas misturas com o petrodiesel podem proporcionar uma melhor qualidade de ignição do combustível nos motores convencionais.

4.2.2.4 Ponto de Fulgor

De acordo com a ANP, o limite mínimo para ponto de fulgor do diesel é de 38. No entanto o diesel convencional apresenta um ponto de fulgor que geralmente varia de 54 a 71°C, enquanto o biodiesel costuma apresentar um ponto de fulgor acima de 93°C. Conseqüentemente, o biodiesel é considerado um combustível muito mais seguro que o diesel, com relação à estocagem e risco de incêndio¹.

A partir da **Tabela XV** e também da **Figura 10**, é possível observar que o biodiesel de gordura bovina e suas misturas com o diesel apresentaram valores de ponto de fulgor semelhantes e, maiores que os do diesel convencional usado como referência. Todos os pontos de fulgor encontrados foram acima de 38, o que demonstra que a utilização dos ésteres metílicos de sebo como combustível apresenta um risco de inflamar consideravelmente menor que o diesel de petróleo.

Além disso, também pode se dizer que o biodiesel de sebo apresentou valores de ponto de fulgor semelhantes ao biodiesel de óleo de oliva e de óleo de Mahua (*Mandhuca indica*) que foram testados em experimentos encontrados na literatura (Capítulo II, item 2.5.6).

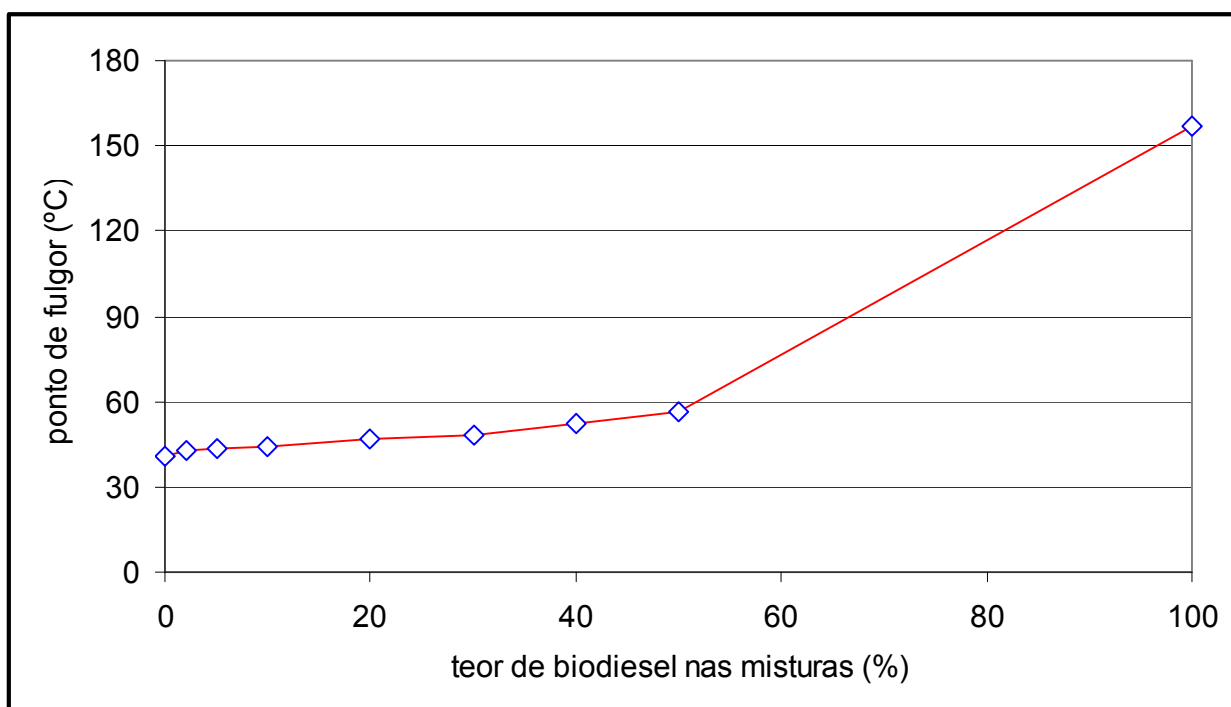


Figura 10: Dados de ponto de fulgor para diesel metropolitano (B0), biodiesel (B100) de sebo e misturas.

4.2.2.5 Ponto de Entupimento

Na lista de especificações de biodiesel, não é mencionado um parâmetro de ponto de entupimento a baixas temperaturas. Cada país pode usar valores específicos para certos limites de temperatura em diferentes épocas do ano dependendo das condições climáticas¹⁵.

A **Figura 11** apresenta na forma de gráfico a variação do ponto de entupimento com o teor de biodiesel nas misturas analisadas. As misturas de B2 a B30 de diesel/biodiesel bovino apresentaram resultados de ponto de entupimento semelhantes ao do diesel convencional. Entretanto, o B100 e as formulações B40 e B50 apresentaram pontos de entupimento de 2 a 14,3°C. Esta avaliação demonstrou que as misturas a partir de B40 e o biodiesel puro não devem ser utilizadas no abastecimento de motores em locais onde a temperatura seja relativamente baixa. Enquanto as formulações de B2 a B30 podem ser utilizadas

como combustível substituinte ao diesel mineral, sem causar danos no motor, em todas as regiões.

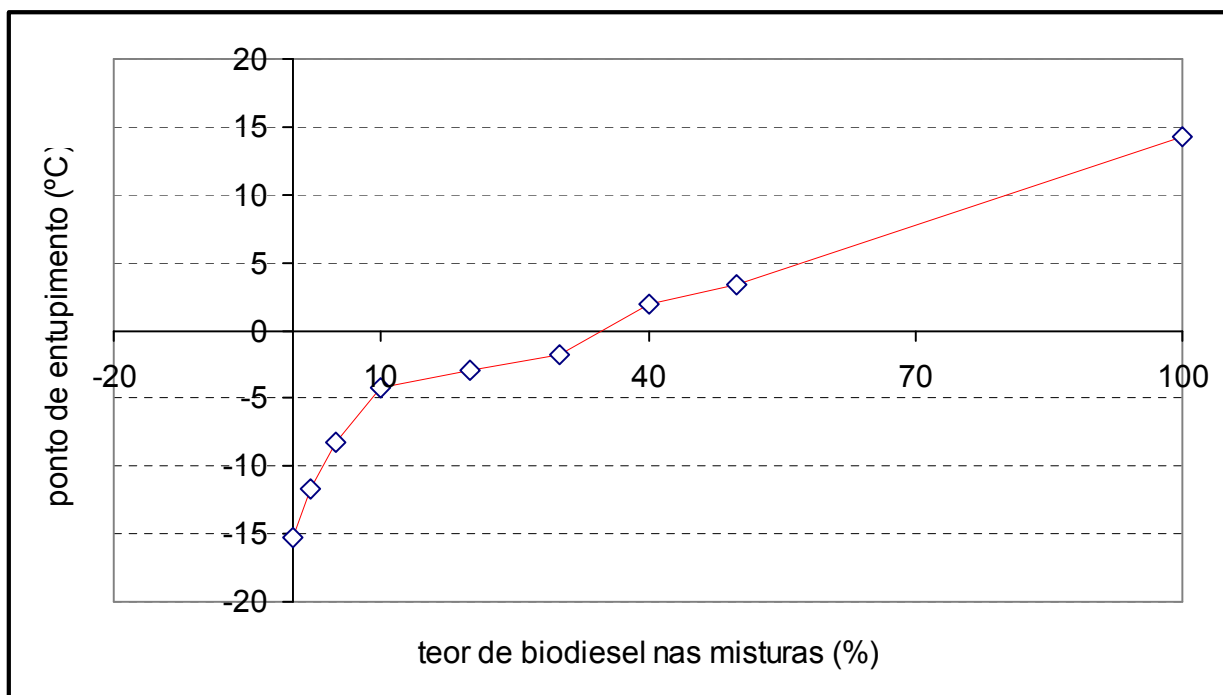


Figura 11: Dados de ponto de entupimento para diesel metropolitano (B0), biodiesel (B100) de sebo e misturas.

Ao fazer uma comparação das temperaturas de ponto de entupimento, determinadas para o biodiesel de sebo neste trabalho, com temperaturas de amostras de biodiesel encontradas na literatura (**Tabela IV**) é possível observar que o B100 de sebo apresenta um valor de ponto de entupimento mais elevado que o biodiesel do óleo de oliva residual, soja, gordura de frango, banha e também teve um valor maior que um outro biodiesel de sebo encontrado na literatura. No entanto, todas as misturas do biodiesel de sebo com diesel metropolitano apresentaram valores semelhantes ou até melhores que os ésteres metílicos de origem vegetal e animal, citados da literatura anteriormente.

4.2.2.6 Faixa de Destilação

Os ensaios de destilação, com temperatura crescente foram efetuados para o biodiesel, para as misturas diesel/biodiesel e para o diesel de referência. Esta variação de temperaturas pode ser melhor visualizada no gráfico da Figura 12. Nesta figura se observa que, enquanto o diesel e misturas apresentam uma faixa de destilação relativamente larga, esta faixa é bastante estreita para o B100.

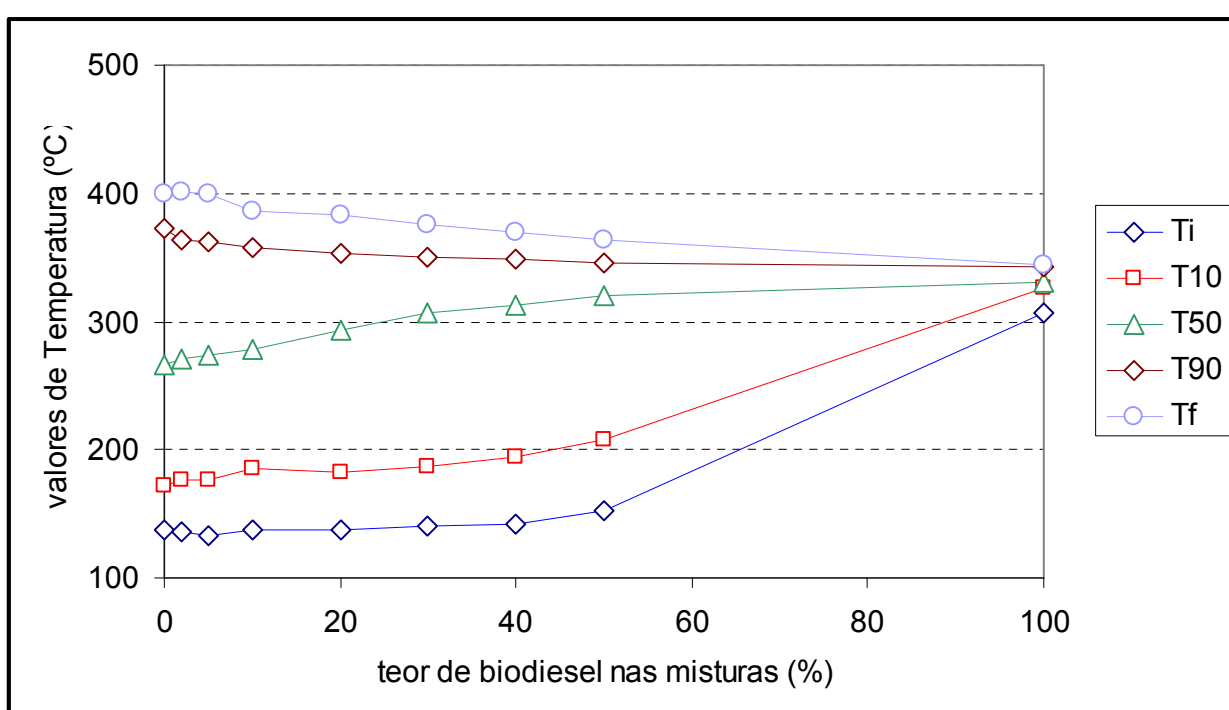


Figura 12: Temperaturas de destilação para diesel metropolitano (B0), biodiesel (B100) de sebo e misturas.

Todo o volume de diesel destilou gradativamente, começando em 137,6°C e terminando em 400,1°C aproximadamente. As misturas diesel/biodiesel apresentaram pontos iniciais de destilação semelhantes ao do diesel variando entre 133,4 e 145,1°C. Porém, o biodiesel (B100) começou a destilar em uma temperatura mais elevada de aproximadamente 307,1°C e aumenta de forma menos gradual do que a observada para óleo diesel. Isto ocorre possivelmente

devido ao fato do biodiesel ser formado por compostos que apresentam pontos de ebulição muito semelhantes. Como mencionado anteriormente, os FAMES têm pontos de ebulição muito semelhantes, conseqüentemente o biodiesel B100 não apresenta uma curva de destilação. No caso do diesel de petróleo, a curva de destilação é associada a propriedades como viscosidade, pressão de vapor e peso molecular¹⁵. O biodiesel puro apresenta um limite aproximado de pontos de ebulição de 327 a 346°C.

De acordo com dados de algumas análises de faixa de destilação de biodiesel de óleos vegetais (canola, linhaça, girassol e colza) encontradas na literatura (**Tabela V**), os ésteres metílicos de sebo puro apresentaram uma temperatura de destilação de 50% do biocombustível maior que todas as amostras de biodiesel mencionadas anteriormente. Porém a destilação de 90% do biodiesel de sebo também apresentou temperatura maior que as dos ésteres metílicos dos óleos vegetais com exceção do biodiesel de girassol.

4.3 TESTES NO MOTOR

A **Figura 13** apresenta os resultados do consumo específico (g/kWh) do diesel, biodiesel e formulações diesel/biodiesel (B2, B5, B10, B20, B30, B40, B50, B70, B80).

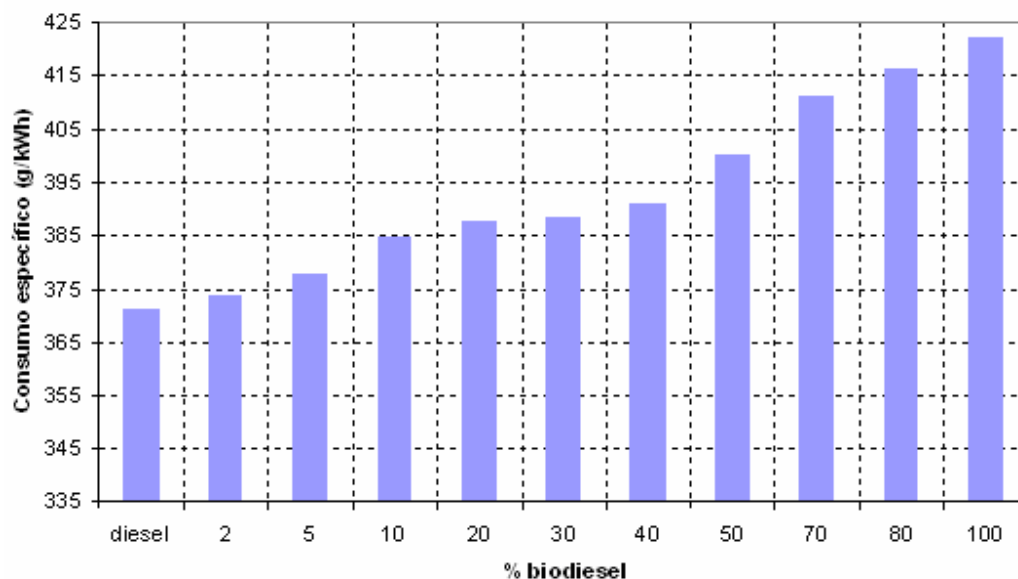


Figura 13: Testes de consumo específico do diesel, biodiesel e formulações diesel/biodiesel em um motor Toyama monocilíndrico.

Os resultados representam à média de três ensaios consecutivos para cada combustível avaliado. O motor a diesel funcionou de forma eficiente com todas as misturas e com o B100 não sendo observados danos.

Conforme pode ser observado na **Figura 13**, a adição de biodiesel nas formulações aumenta progressivamente o consumo de combustível. Este aumento é justificado devido ao menor poder calorífico do biodiesel em relação ao diesel de referência. O consumo do diesel metropolitano e de todas as formulações está apresentado na **Tabela XVI**. De acordo com os resultados, o biodiesel de gordura animal puro aumenta aproximadamente em 14% o consumo de combustível no motor. Este valor é compatível com a diferença na entalpia de combustão determinada experimentalmente para o diesel metropolitano (46,9 MJ/kg) e para o biodiesel de sebo (40,8 MJ/kg) apresentada na **Tabela XIV**.

Tabela XVI – Comparação do consumo específico das misturas diesel/biodiesel de sebo e do B100 com o diesel convencional.

Combustíveis	Consumo de Combustível (g/kWh)	Aumento em Relação ao Diesel Base (%)
Diesel	371,3696	-
B2	373,9301	0,69
B5	378,0918	1,81
B10	384,9718	3,66
B20	387,8503	4,44
B30	388,821	4,70
B40	391,3515	5,38
B50	400,2124	7,77
B70	411,0743	10,69
B80	416,3892	12,12
B100	422,5355	13,78

CAPÍTULO V
CONCLUSÕES

A reação de transesterificação do sebo bovino com metanol efetuada neste trabalho apresentou uma eficiente conversão de aproximadamente 95% de FAME de gordura animal. A caracterização da matéria-prima e do biodiesel demonstrou que estes apresentam uma concentração maior de ácidos graxos saturados, com uma predominância do ácido esteárico (C18:0). Conseqüentemente, os ésteres metílicos demonstram uma maior estabilidade à oxidação quando comparados com os ésteres alquílicos originados de óleos vegetais.

As propriedades químicas e físicas avaliadas neste experimento demonstraram que o biodiesel de sebo apresenta características semelhantes às do diesel e, grande parte delas está de acordo com os limites estabelecidos pela ANP para o diesel de petróleo, mesmo no biodiesel puro.

Além disso, segundo os dados encontrados na literatura, as propriedades físicas e químicas dos ésteres metílicos de gordura bovina também se mostram semelhantes, e em alguns casos até melhores, que as observadas no biodiesel de óleos vegetais.

Os ensaios efetuados em um motor de geração de energia mostraram que o combustível de origem animal e suas formulações com o diesel, apresentaram um consumo específico um pouco maior em relação ao diesel mineral usado como referência.

De acordo com todos os testes realizados neste estudo, é possível dizer que o biodiesel de sebo bovino apresenta propriedades combustíveis satisfatórias. Pelo fato de ser um combustível originado de uma matéria-prima residual e biodegradável que tem um custo relativamente baixo, pode ser utilizado como uma alternativa ao diesel de petróleo, sem necessitar modificações nos motores, gerando vantagens como a diminuição da poluição ambiental e economia para os consumidores.

CAPÍTULO VI
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 Bajpai, D.; Tyagi, V.K.; *J. Oleo Sci.* **2006**, *55*, 487.
- 2 Bozbas, K.; *Renew. Sustain. Energy. Rev.* **2005**, *1*.
- 3 Nelson, R.G.; Schrock, M.D.; *Biom. Bioenergy* **2006**, *30*, 584.
- 4 Schuchardt, U.; Sercheli, R.; R.M., V.; *J. Braz. Chem. Soc.* **1998**, *9*, 199.
- 5 Ferrari, R.A.; Oliveira, V.S.; Scabio, A.; *Quím. Nova* **2005**, *28*, 19.
- 6 Canakci, M.; *Biores. Technol.* **2007**, *98*, 183.
- 7 Çetinkaya, M.; Ulusoy, Y.; Tekin, Y.; Karaosmanoglu, F.; *Energy Convers. Manage.* **2005**, *46*, 1279.
- 8 Bouaid, A.; Diaz, Y.; Martinez, M.; Aracil, J.; *Cat. Today.* **2005**, *106*, 193.
- 9 Ma, F.; Clements, L.D.; Hanna, M.A.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **1998**, *37*, 3768.
- 10 Knothe, G.; *Fuel Proces. Tech.* **2005**, *86*, 1059.
- 11 Ma, F.; Clements, L.D.; Hanna, M.A.; *Bioresour. Technol.* **1999**, *69*, 289.
- 12 Bender, M.; *Bioresour. Technol.* **1999**, *70*, 81.
- 13 Demirbas, A.; *Prog. Energy Combust. Sci.* **2005**, *31*, 466.
- 14 Zheng, S.; Kates, M.; Dubé, M.A.; Mclean, D.D.; *Biom. Bioenergy* **2006**, *30*, 267.
- 15 Knothe, G.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2006**, *83*, 823.
- 16 Ramadhas, A.S.; Jayaraj, S.; Muraleedharan, C.; *Fuel* **2005**, *84*, 335.
- 17 Knothe, G.; Steidley, K.R.; *Fuel* **2005**, *84*, 1059.
- 18 Leung, D.Y.C.; Guo, Y.; *Fuel Proces. Tech.* **2006**, *87*, 883.
- 19 Di Serio, M.; Leda, M.; Cozzolino, M.; Minutillo, G.; Tesser, R.; Santacesaria, E.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, *45*, 3009.
- 20 Altiparmak, D.; Keskin, A.; Koca, A.; Güru, M.; *Bioresour. Technol.* **2007**, *98*, 241.
- 21 Lang, S.; Dalai, A.K.; Bakhshi, N.N.; Reaney, M.J.; Hertz, P.B.; *Bioresour. Technol.* **2001**, *80*, 53.
- 22 Dorado, M.P.; Ballesteros, E.; Arnal, J.M.; Gómez, J.; López, F.J.; *Fuel* **2003**, *82*, 1311.
- 23 Carraretto, C.; Macor, A.; Mirandola, A.; Stoppato, A.; Tonon, S.; *Energy* **2004**, *29*, 2195.
- 24 Menezes, E.W.; Silva, R.; Cataluña, R.; Ortega, R.J.C.; *Fuel* **2006**, *85*, 815.

- 25 Hribernik, A.; Kegl, B.; *Energy Fuels* **2007**, *21*, 1760.
- 26 Peng, C.Y.; Lan, C.H.; Dai, Y.T.; *Chemosphere* **2006**, *65*, 2054.
- 27 Lin, Y.C.; Lee, W.J.; Hou, H.C.; *Atmos. Environ.* **2006**, *40*, 3930.
- 28 Haas, M.J.; Scott, K.M.; Alleman, T.L.; McCormick, R.L.; *Energy Fuels* **2001**, *15*, 1207.
- 29 Imahara, H.; Minami, E.; Saka, S.; *Fuel* **2006**, *85*, 1666.
- 30 Lebedevas, S.; Vaicekaskas, A.; Lebedeva, G.; Makareviciene, V.; Janulis, P.; Kazancev, K.; *Energy Fuels* **2006**, *20*, 2274.
- 31 Körbitz, W.; *Renewable Energy* **1999**, *16*, 1078.
- 32 Pasqualino, J.C.; Montané, D.; Salvadó, J.; *Biom. Bioenergy* **2006**, *30*, 874.
- 33 Knothe, G.; Steidley, K.R.; *Energy Fuels* **2005**, *19*, 1192.
- 34 Muniyappa, P.R.; Brammer, S.C.; Nouredini, H.; *Bioresour. Technol.* **1996**, *56*, 19.
- 35 Alcantara, R.; Amores, J.; Canoira, L.; Fidalgo, E.; Franco, M.J.; Navarro, A.; *Biomass. Bioenergy*, **2000**, *18*, 515.
- 36 Tsai, W.T.; Lin, C.C.; Yeh, C.W.; *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2007**, *11*, 838.
- 37 Hilber, T.; Ahn, E.; Mittelbach, M.; Schmidt, E.; *Publisher American Institute of Chemical Engineers*, **2004**.
- 38 Puhan, S.; Vedaraman, N.; Ram, B.V.B.; Sankarnarayanan, G.; Jeychandran, K. *Biom. Bioenergy* **2005**, *28*, 87.
- 39 Kumar, M.S.; Kerihuel, A.; Bellettre, J.; Tazerout, M.; *Fuel* **2006**, *85*, 2646.
- 40 Frondel, M.; Peters, J.; *Energy Policy* **2007**, *35*, 1675.
- 41 Williamson, A.M.; *Applied Energy* **1998**, *59*, 187.
- 42 Kalam, M.A.; Masjuki, H.H.; *Biom. Bioenergy* **2002**, *23*, 471.
- 43 DeMello, J.A.; Carmichael, C.A.; Peacock, E.E.; Nelson, R.K.; Arey, J.S.; Reddy, C. M.; *Mar. Pollut. Bull.* **2007**, *54*, 894.
- 44 Wang, Y.; Ou, S.; Liu, P.; Zhang, Z.; *Energy Convers. Manage.* **2007**, *48*, 184.
- 45 Lee, S.W.; Herage, T.; Young, B.; *Fuel* **2004**, *83*, 1607.

- 46 Rakopoulos, C.D.; Antonopoulos, K.A.; Rakopoulos, D.C.; *Energy Convers. Manage.* **2007**, *48*, 1881.
- 47 Kaul, S.; Saxena, R.C.; Kumar, A.; Negi, M.S.; Bhatnagar, A.K.; Goyal, H.B.; Gupta, A.K.; *Fuel Proces. Tech.* **2007**, *88*, 303.
- 48 Subramanian, K.A.; Singal, S.K.; Saxena, M.; Singhal, S.; *Biom. Bioenergy* **2005**, *29*, 65.
- 49 Goodrum, J.W.; Geller, D.P.; Adams, T.T.; *Biom. Bioenergy* **2003**, *24*, 249.
- 50 Lin, C.Y.; Lin, H.A.; *Fuel Proces. Tech.* **2007**, *88*, 35.
- 51 Conceição, M. M.; Candeia, R.A.; Silva, F.C.; Bezerra, A.F.; Fernandes, J.; Souza, A. G.; *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2007**, *11*, 964.
- 52 Neto, P.R.C.; Rossi, L.F.S.; Zagonel, G.F.; Ramos, L.P.; *Quím. Nova* **2000**, *23*, 531.
- 53 Armas, O.; Hernández, J.J.; Cárdenas, M.D.; *Fuel* **2006**, *85*, 2427.
- 54 Kerihuel, A.; Kumar, M.S.; Belettre, J.; Tazerout, M.; *Fuel* **2005**, *84*, 1713.
- 55 Goodrum, J.W.; *Biom. Bioenergy* **2002**, *22*, 205.
- 56 Wyatt, V.T.; Hess, M.A.; Dunn, R.O.; Foglia, T.A.; Haas, M.J.; Marmer, W.N.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2005**, *82*, 585.
- 57 Kerschbaum, S.; Rinke, G.; *Fuel* **2004**, *83*, 287.
- 58 Encinar, J.M.; Gonzalez, J.F.; Sabio, E.; Ramiro, M.J.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **1999**, *38*, 2927.
- 59 Leung, D.Y.C.; *Water, Air, Soil Pollut.* **2001**, *130*, 277.
- 60 Antolin, G.; Tinaut, F.V.; Briceno, Y.; Castano, V.; Perez, C.; Ramirez, A. I.; *Bioresource Technology* **2002**, *83*, 111.
- 61 Vicente, G.; Martinez, M.; Aracil, J.; *Biores. Technol.* **2004**, *92*, 297.
- 62 Turrio-Baldassarri, L.; Battistelli, C.L.; Conti, L.; Crebelli, R.; De Berardis, B.; Iamiceli, A.L.; Gambino, M.; Iannaccone, S.; *Sci. Total. Environ.* **2004**, *327*, 147.
- 63 Lapinskienè, A.; Martinkus, P.; Rëbzdaité, V.; *Environ. Pollut.* **2006**, *142*, 432.
- 64 Hess, M.A.; Haas, M.J.; Foglia, T.A.; Marmer, W.N.; *Energy Fuels* **2005**, *19*, 1749.

- 65 Fernando, S.; Hall, C.; Jha, S.; *Energy Fuels* **2006**, *20*, 376.
- 66 Da Silva, F.N.; Prata, A.S.; Teixeira, J. R.; *Energy Convers. Manage.* **2003**, *44*, 2857.
- 67 Mahajan, S.; Konar, S. K.; Boocock, D.G.B.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2006**, *83*, 567.
- 68 Kusdiana, D.; SAKA, S.; *Biores. Technol.* **2004**, *91*, 289.
- 69 Haas, M.J.; *Fuel Proces. Tech.* **2005**, *86*, 1087.
- 70 Goff, M.J.; Bauer, N.S.; Lopes, S.; Sutterlin, W.R.; Suppes, G.J.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2004**, *81*, 415.
- 71 <http://www.tecpar.br./cerbio/>, acessado em 30 de junho de **2007**.
- 72 Cardoso, J.J.F.; Costa, A.; Almeida, M.A.P.; Melo, C.K.; Cardias, H.T.C.; Caracterização do biodiesel metílico produzido a partir de óleo de babaçu e suas misturas com o diesel de petróleo. Trabalho apresentado durante I Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia do Biodiesel, seção Caracterização e Controle de Qualidade, **2006**, página 302, disponível em <http://www.biodiesel.gov.br/docs/congresso2006/Caracterizacao/CaracterizacaoBiodiesel15.pdf>, acessado em 26/06/**2007**.
- 73 Anastopoulos, G.; Lois, E.; Serdari, A.; Zankos, F.; Stornas, S.; Kalligeros, S.; *Energy Fuels* **2001**, *15*, 106.
- 74 Marafi, A.; Al-Hendi, A.; Al-Mutawa, A.; Stanislaus, A.; *Energy Fuels* **2007**, *21*, 3401.
- 75 Gros, A.T.; Feuge, R.O.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1952**, *29*, 313.
- 76 Bahadur, N.P.; Boocock, D.G.B.; Konar, S.K.; *Energy Fuels* **1995**, *9*, 248.
- 77 Annual Book of ASTM Standards, section 5, vol 05.01, Petroleum Products, lubricants and Fossil Fuels; American Society for Testing and Materials: Philadelphia, **1992**.
- 78 Adebajo, A.O.; Dalai, A.K.; Bakhshi, N.N.; *Energy Fuels* **2005**, *19*, 1735.
- 79 Schwab, A.W.; Bagby, M.O.; Freedman, B.; *Fuel* **1987**, *66*, 1372.
- 80 Dandik, L.; Aksoy, H. A.; *Fuel Process. Technol.* **1998**, *57*, 81.
- 81 Encinar, J.M.; González, J.F.; Rodríguez, J.J.; Tejedor, A.; *Energy Fuels* **2002**, *16*, 443.

- 82 Ali, Y.; Hanna, M.A.; Cuppett, S.L.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1995**, *72*, 1557.
- 83 Cookson, D.J.; Iliopoulos, P.; Smith, B.E.; *Fuel* **1995**, *74*, 70.
- 84 Yori, J.C.; D'Amato, M.A.; Grau, J.M.; Pieck, C.L.; Vera, C.R.; *Energy Fuels* **2006**, *20*, 2721.
- 85 Pereira, R.G.; Oliveira, C.D.; Oliveira, J.L.; Oliveira, P.C.P.; Fellows, C.E.; Piamba, O.E.; *Renewable Energy* **2007**, *32*, 2453.
- 86 Krisnangkura, K.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1986**, *63*, 552.
- 87 Klopfenstein, W.E.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1985**, *62*, 1029.
- 88 Freedman, B.; Bagby, M.O.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1990**, *67*, 565.
- 89 Johnston, R.R.M.; Christie, E.A.; *In Proc. Aust. Inst. Energy Nat. Conf.* **1985**, *5*, 671.
- 90 Johnston, R.R.M.; Van der Touw, J.W.J.; *Test Eval.* **1989**, *17*, 181.
- 91 Morita, T.; Assumpção, R.M.V.; *Manual de soluções, reagentes e solventes*, 2ª Ed ed., **1995**.
- 92 Boucharat, C.; Desauziers, C.; Le Cloirec, P.; *Talanta* **1998**, *47*, 311.
- 93 Jiménez, J.J.; Bernal, J.L.; Del Nozal, M.J.; Martín, M.T.; Bernal, J.; *J. Chromatog. A.* **2006**, *1129*, 262.
- 94 Hajslova, J.; Tahtah, W.H.; Jehlickova, Z.; Kocourek, V.; Curha, P.; *Sci. Total. Environ.* **1993**, *132*, 259.
- 95 AOAC-IUPAC Method. **1984**. Fatty acids in oils and fats preparation of methyl esters. Final action, Boron trifluoride method, 14 th ed., S. Williams (Ed.) in: Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists, Arlington, VA, p. 513.
- 96 Fabbri, D.; Baravelli, V.; Chiavari, G.; Prati, S.; *J. Chromatog. A.* **2005**, *1100*, 218.
- 97 Kerihuel, A.; Kumar, M.S.; Bellettre, J.; Tazerout, M.; *Fuel* **2006**, *85*, 2640.
- 98 Moretto, E.; Fett, R. Tecnologia de Óleos e Gorduras Vegetais na Indústria de Alimentos, Editora e Livraria Varela LTDA, São Paulo, **1998**.
- 99 O'Brien, R.D.; *Lancaster, PA: Technomic Publishing Co., Inc* **1998**.
- 100 Basturk, A.; Javidipour, I.; Boyaci, I.H.; *J. Food Lipids.* **2007**, *14*, 170.
- 101 Weststrate, J.A.; Meijer, G.W.; *Eur. J. Clin. Nutr.* **1998**, *52*, 334.

- 102 Hajimahmoodi, M.; Heyden, Y.V.; Sadeghi, N.; Jannat, B.; Oveisi, M.R.; Shahbazian, S.; *Talanta* **2005**, *66*, 1108.
- 103 Goodrum, J.W.; Geller, D.P.; *Biores. Technol.* **2005**, *96*, 851.
- 104 Barnwal, B.K.; Sharma, M.P.; *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2005**, *9*, 363.
- 105 Joshi, R.M.; Pegg, M.J.; *Fuel* **2007**, *86*, 143.
- 106 Tat, M.E.; Van Gerpen, J.H.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1999**, *76*, 1511.
- 107 Bailey's Industrial Oil and Fat Products. Fifth Edition, vol. 1. edible Oil and Fat Products: General Applications. Pág. 24, Tabela 2.3.

PROPOSTA DE ATIVIDADES FUTURAS

A partir dos resultados apresentados e discutidos, pode-se propor que na continuação deste trabalho sejam realizados os seguintes experimentos:

1 – Determinação do número de cetanos, usando a medida direta através do teste usando o motor adequado, para todas as amostras e comparar com o índice de cetanos determinado neste trabalho;

2 – Análise comparativa com outras amostras de biodiesel produzidos pelo mesmo processo, porém com matérias primas diferentes (óleos vegetais e gordura de frango);

3 – Desenvolvimento de uma metodologia cromatográfica para determinar quantitativamente o teor de biodiesel em misturas para ser usado como critério de qualidade na avaliação de misturas comerciais.

ANEXOS

PRODUÇÃO CIENTÍFICA

1 TRABALHOS ENVIADOS PARA PUBLICAÇÃO

1.1 Moraes, M.S.A.; Krause, L.C.; Cunha, M.E.; Faccini, C.S.; Menezes, E.W.; Cataluña, R.; Rodrigues, M.R.A.; Caramão, E.B. Tallow biodiesel: properties evaluation and consumption tests in diesel engine, Energy & Fuels, 2007, 02.11.2007, Submetido.

1.2. Krause, L.C.; Moraes, M.S.A.; Cunha, M.E.; Faccini, C.S.; Jacques, R.A.; Almeida, S. R.; Rodrigues, M.R.A.; Caramão, E.B. Proposal of a semi-industrial biodiesel pilot-plant: Tests with beef tallow, Fuel, 2007, 14.12.2007, submetido.

2 TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS

2.1 2º SIMCRO – II Simpósio de Cromatografia, Águas de São Pedro, São Paulo de 18 a 20 de outubro de 2006. Apresentação de pôster do trabalho: Chromatographical comparison of Biodiesel from Soybean and from Chicken Fat. Moraes, M.S.A.; Faccini, C.S.; Cunha, M.E.; Krause, L.C.; Sanches Filho, P.J.; Rodrigues, M.R.A.; Caramão, E.B. Resumo publicado nos anais do Simpósio.

2.2 14º ENQA – Encontro Nacional de Química Analítica, João Pessoa, Paraíba de 07 a 11 de outubro de 2007. Apresentação de pôster do trabalho: Aplicação de cromatografia gasosa bidimensional abrangente (GCxGC) na separação de misturas de biodiesel de sebo e diesel. Moraes, M.S.A.; Krause, L.C.; Rodrigues, M.R.A.; Caramão, E.B.; Bortoluzzi, J.H.; Mühlen, C.V. Resumo publicado nos anais do Encontro.

2.3 14º ENQA – Encontro Nacional de Química Analítica, João Pessoa, Paraíba de 07 a 11 de outubro de 2007. Apresentação de pôster do trabalho: Produção e caracterização de biodiesel: Parte 1: Biodiesel de sebo produzido em usina piloto e testes de consumo em motor. Moraes, M.S.A.; Faccini, C.S.; Cunha, M.E.; Krause, L.C.; Rodrigues, M.R.A.; Caramão, E.B.; Cataluña, R.; Menezes, E.W. Resumo publicado nos anais do Encontro.

2.4 14º ENQA – Encontro Nacional de Química Analítica, João Pessoa, Paraíba de 07 a 11 de outubro de 2007. Apresentação de pôster do trabalho: Produção e caracterização de biodiesel: Parte 2: Comparação entre diferentes métodos de purificação para o biodiesel de óleo de soja. Faccini, C.S.; Moraes, M.S.A.; Cunha, M.E.; Caramão, E.B.; Manique, M.C.; Oliveira, E.C. Resumo publicado nos anais do Encontro.

2.5 14º ENQA – Encontro Nacional de Química Analítica, João Pessoa, Paraíba de 07 a 11 de outubro de 2007. Apresentação de pôster do trabalho: Produção e caracterização de biodiesel: Parte 3: Biodiesel produzido com misturas de matérias primas (sebo, óleo de soja e óleo de frango). Cunha, M.E.; Moraes, M.S.A.; Faccini, C.S.; Caramão, E.B. Resumo publicado nos anais do Encontro.

3 CÓPIA DO ARTIGO ACEITO PARA PUBLICAÇÃO

TALLOW BIODIESEL: PROPERTIES EVALUATION AND CONSUMPTION TESTS IN DIESEL ENGINE

Maria Silvana Aranda Moraes¹; Laiza Canielas Krause¹; Michele Espinosa da Cunha¹; Candice Shimitt Faccini¹; Eliana Weber de Menezes¹; Renato Cataluña Vezes¹; Maria Regina Alves Rodrigues²; Elina Bastos Caramão^{1*}

¹Curso de Pós Graduação em Química, Chemistry Institute (IQ), Federal University of Rio Grande do Sul (UFRGS) * e-mail: elina@ufrgs.br

²Department of Organic Chemistry (DQO), Chemistry Institute (IQ), Federal University of Pelotas (UFPel)

Abstract

Biodiesel is a biodegradable and alternative fuel for diesel of petroleum. The methyl esters are produced from transesterification of vegetable oils or animal fats with alcohol in the presence of an acid or basic catalyst. In this work the biodiesel was obtained by transesterification reaction of bovine fat with methanol using KOH as catalyst. The raw material and the biodiesel were characterized by their composition on fatty acids. Blends of diesel/biodiesel were produced in several concentrations and were appraised in relation to some combustible properties according to the ASTM standards. Blends diesel/biodiesel and biodiesel (B100) were also compared with the diesel through consumption tests in a diesel engine

used for energy generation. All assays demonstrated that the biodiesel and their formulations with diesel can present similar results, or sometimes better results, than those of mineral diesel.

Keywords: biodiesel, animal fat, beef tallow, biodiesel blends, biodiesel properties, engine tests

Introduction

Historically, the renewable energy resources, in their more several slopes, have been mentioned as an important component in the research of a sustainable energy economy^{1,2}.

For several decades many researches were accomplished, looking for the use of an alternative fuel, economically viable and less pollutant than petroleum diesel. However, such researches were sometimes not conclusive until the current and growing environmental concern²⁻⁶.

Biodiesel is a renewable and biodegradable fuel that can be considered as an alternative to petroleum diesel^{4,6-9}. It is produced from vegetable oils or animal fats, pure or residual, by the catalytic transesterification with a simple alcohol (methanol or ethanol)^{1,4,7,8,10-13}. Many vegetable oils (rapeseed, corn, sunflower, soybean or cotton) have been largely used in the production of biodiesel, however, many researches have been demonstrated that these pure oils are not adequate to substitute diesel due to their high viscosity and molecular weight. These properties

provide poor atomization, low volatility, incomplete combustion and solid residues in the motor^{2,5,12-14}. For this reason the oil must be transformed in esters before use as fuel. Then the mixture of alkyl esters of fatty acids from vegetable oils or animal fats is named “biodiesel” and used in diesel engines, pure or blended with mineral diesel.

Conventional diesel is formed by distinct hydrocarbon chains (14 to 18 carbons per molecule) and shows in its composition aromatic hydrocarbons (benzene, toluene, xylenes, and others hydrocarbons), sulfur and other residues from the crude oil. However, biodiesel has a different composition and the alkyl esters of fatty acids are composed by chains with 14 to 20 carbons atoms with two oxygen atoms at the end of the chain¹⁴. Approximately 10 % of the weight of the biodiesel is due to oxygen; it does not contain sulfur, aromatic compounds, metals or crude oil residues^{5,14-17}. This fuel also shows some important characteristics as high cetane number and lower flash point if compared with conventional diesel.

The market of biodiesel is associated to agricultural or cattle activities and its price is slightly superior to diesel¹⁶⁻¹⁸. But, if the by-products (glycerin, catalyst and residual alcohol) were adequately recovered at the end of the process, its production can be competitive with commercial use of fossil fuels^{4,19}.

The use of alkyl esters as fuel seems to be promising because their fuel properties are similar to those of diesel, allowing their use without expressive changes in the engines^{2,6,10,16,20}. Besides this, some properties of biodiesel can enhance the efficiency of the combustion and the profile of emissions^{2,4,6,15,21,22}. However, the reduction of the emissions (due to the use of an oxygenated fuel) depends on the molecular structure and the amount of biodiesel used^{6,20}. The composition of diesel

and the mixtures diesel/biodiesel affect some properties like density, viscosity and volatility, mainly at lower temperatures²⁰.

Animal fats (tallow or chicken oil) have similar properties to diesel, except for their high viscosity (highly dependent on the content of saturated compounds, as palmitic and stearic esters) that can cause problems in the ignition system^{15,18,23}.

The major advantage of the use of these materials is the low cost and the inexistence of by-products like the vegetable cake.

The animal fat differs of some vegetable oils, such as soybean or colza oil, with respect to their chemical properties. The composition of these oils present a large amount of unsaturated fatty acids, however in the animal fats such as beef tallow, there are a large amount of saturated fatty acids^{8,22}. The presence of this high concentration of saturated fatty acids influences in two important properties of the fuels that are inverse: the oxidative stability (OS) and the Cold filter plugging point (CFPP)^{5,21-24}. Both properties increase with the increase in saturated compounds in the biodiesel, but higher OS are interesting because implies in higher stability, while larger CFPP is undesirable because the biodiesel tends to solidify during the winter, leading to bad performance of the engine as consequence^{5,22}.

The mixture of alkyl esters of fatty acids of animal fat with the conventional diesel can be quite profitable, for the industry of petroleum, regarding the new demands, seeking the decrease of the emissions of sulfur compounds, aromatic and particulate material produced by the diesel engines^{21,25}. In comparison with the diesel of petroleum, the use of fat biodiesel can reduce the level of noise in a diesel engine, and the environmental pollution.

The goal of this study was to characterize the raw material and their alkyl esters and to compare some properties of this biofuel, produced from cattle fat, with petroleum diesel. Besides, this study also seeks to evaluate the engine consumption with biodiesel and their mixtures with petrodiesel.

2. Experimental

2.1. Materials and methods

The beef tallow, used in the biodiesel production, was acquired in some slaughterhouses in the area of Pelotas city (RS/Brazil). The methanol and the potassium hydroxide, used in the transesterification process, were of commercial grade and acquired in the local market. The biodiesel used was produced by alkaline transesterification in a Biodiesel Pilot Plant located in the South of Brazil (installed in Federal University of Pelotas - UFPel) and the metropolitan diesel was purchased in the local market²⁶.

2.2. Biodiesel Production

The process of biodiesel production from beef tallow was made by the transesterification of the bovine fat (800 kg) with methanol (200 L), in the presence of potassium hydroxide (16 kg), which is a strong basic catalyst. The reaction was made in a tubular reactor with a capacity of production of 800 L per day at a temperature of 65 °C. The reaction time for the conversion of the esters was of 90

minutes. The glycerol formed as a by-product of the reaction was separated from the methyl esters, by using two cycles of wash.

2.3. Conversion and characterization of the fatty acids methyl esters (FAME)

The quantitative determination of total esters in the biodiesel was made by gas chromatography with flame ionization detector (GC-FID - Shimadzu GC 17A), equipped with a Carbowax-20M open tubular column (30 m x 0.25 mm x 0.25 m). The temperature program was from 160°C to 200°C at 20°C/min and from this temperature to 230°C at 5°C/min, holding 6 minutes at this temperature. Detector and Injector were maintained at 220°C; helium was used as carrier gas with a flow of 1.0 mL/min and the split rate was 1:50. The internal standard quantitative calculation was chosen with methyl dodecanoate as the internal standard.

The total of residual methanol was determined also by GC/FID with an OV-5 capillary column (30 m x 0.25 mm x 0.25 m). The temperature program was from 50°C to 100°C at 2°C/min. The other conditions were the same used for esters determination. The internal standard used in this case was isopropyl alcohol.

The qualitative analysis of raw material and biodiesel was made by GC/MS (gas chromatography with mass spectrometry) in a Shimadzu QP 5050A equipment and a capillary column OV-5 (30 m x 0.25 mm x 0.25 m). Transfer line and injector were maintained at 280°C. Helium at 1 mL/min was the carrier gas and it was used a split injection at 1:50 ratio. The FAME composition was determined by comparing the mass spectra of each peak with those from the library of GC/MS and also by additional comparison of GC retention time of chromatographic standards. For gas

chromatographic analysis of the raw material (beef tallow) it was first derivatized. The GC analysis of triglycerides in fat and oils are normally made after their conversion into the corresponding methyl ester derivatives (FAMES), due to their low volatility. Methanolysis with boron trifluoride (BF_3) followed by solvent extraction is a well-established procedure for profiling fatty acids in oils and fats. Beef tallow (raw material) was analyzed following the AOAC-IUPAC official method with slight modifications²⁷⁻³¹. About 150 mg of oil were refluxed for 10 min with 4 mL methanolic NaOH 0.5 Mol L^{-1} . Then, 5 mL of methanolic BF_3 were added and the mixture refluxed for 2 min followed by the addition of 10 mL of *n*-hexane. After cooling, a saturated NaCl aqueous solution was added under stirring, then the hexane layer containing FAMES was separated, dried over anhydrous sodium sulphate and diluted prior to GC/MS analysis.

2.4. Preparation of the mixtures Diesel/Biodiesel

The mixtures of fuels were obtained by volumetric blend of biodiesel of bovine fat with metropolitan diesel. Seven formulations were used (B2, B5, B10, B20, B30, B40 and B50) in which the meaning of the number is the percent of biodiesel in the blend. The mixture was prepared at 60°C , under mechanical mixing.

2.5. Physical and chemical properties of the FAMES

Some properties of the fuels as density, viscosity, flash point and pour point, were appraised in agreement with the specifications ABNT (*Associação Brasileira de*

Normas Técnicas - Brazilian Association of Technical Norms) and ASTM (American Standards Techniques and Methods) standards. Distillation range was accomplished according to the method specified in NBR 9619 of ABNT and D 86 of ASTM in the Laboratory of Fuels of the Federal Center of Technological Education of Rio Grande do Sul. The determination of iodine value, acid number, soap index, potassium and sodium amount was accomplished at the laboratories of analytical chemistry of UFRGS in agreement with the ASTM and AOC (American Oil Chemists).

2.6. Engine tests

The efficiency of the combustion process was evaluated through the specific consumption (g/kWh) using Toyama engine-Air cooled diesel generator with the nominal power of 4000 W. The engine operated at 3600 rpm with the fuel injection pump self-adjusted from deliver 240 V to the electric generator. The energy produced in the generator feeds the bank of 1800 W electrical resistors. The power delivered to the generator is the product of the voltage and the amperage, whose dates were collected through CIO-DAS 08 (Measurement Computing Corp) data acquisition board. The fuel flow is measured based on the graph of the fuel mass fed the function of time, whose tangent supplies the mass flow of the fuel. The specific consumption is obtained by the flow ratio versus power. The engine operated with diesel/biodiesel mixtures. The tests were conducted starting from the petrodiesel, which was used as reference. The specific consumption of the fuels was evaluated at 10 minutes for each assay.

3. Results and Discussion

3.1. Chromatography characterization of the raw material and the biodiesel

Figure 1 shows the gas chromatogram (GC/MS) for tallow (after derivatization with Methanol/BF₃) and for the biodiesel obtained from it. **Table 1** displays the composition of raw material and biodiesel and it shows that the composition of both is very similar. The last column in this table shows the normal composition of soybean oil³²⁻³⁶ and it is possible to see that the main differences appears in the amount of saturated methyl esters in tallow while soybean shows low concentrations of this compound. The ratio saturated/unsaturated of both soybean and tallow is also different.

The fact of the FAMEs from tallow present a great amount of saturated acids is advantageous because the saturated compounds (C14:0 - myristic, C16:0 – palmitic and C18:0 - stearic) have high cetane number and they are less propense to the oxidation and polymerization than the unsaturateds. However, the saturateds present a tendency to crystallize at low temperatures, which can limit the use of this fuel in areas of cold climate^{4,5,37,38}.

Table 1 & Figure 1

3.2. Physical and chemical properties of the methyl esters of animal origin

Table 2 shows some of the physical and chemical properties of the biodiesel and of the bovine fat.

Table 2

Iodine number: The iodine value is directly related to the total of unsaturation in the fatty acid molecule, in other words, the iodine number increases as the number of double bonds in the compound increases^{9,37}. This property has importance because is a form of evaluation oxidative OS of the fuel⁹.

The OS of fatty acid methyl esters (biodiesel) is defined as the measure of the degree resistance of to the oxidation, which depends on the unsaturation degree and of the position of the double bond along the molecules, and could cause the formation of deposits in the motor and the deterioration of the lubrication oil. This problem affects the biodiesel mainly during the storage^{1,9,37}. The auto-oxidation of the fatty esters is one of the major inconveniences that can affect the use of the biodiesel.

The allylic position of double bonds is especially susceptible for the oxidation. The literature presents relative averages of oxidation that are 1 for oleic esters (methyl or ethyl), 41 for linoleic, and 98 for linolenic^{1,9,11}. These data are of fundamental importance taking into account that most of the biodiesels contain significant amounts of unsaturated FAMES⁹.

Table 2 displays that the biodiesel used in this work as well as the raw material, presents low values of iodine index if compared to esters from unsaturated fats. In agreement with this, it is possible to reinforce the idea that the bovine fat shows a larger concentration of saturated fatty acids, favoring its OS, during a larger storage time without chemistry deterioration.

Acid Number: The test of acidity, similar to the viscosity, is a simple method to monitor the quality of the fuels¹¹. The Acid Number (AN) should be one of the first

accomplished analyses, once the found value can reflect the efficiency of the process of obtaining of the biodiesel. If the AN is high (superior to 2 mg of KOH per g of sample) it is possible to suppose that some free fatty acids (FFA) remain in the biodiesel. Also the acid wash, that was applied after the transesterification reaction, to removing the alkaline catalyst and to make possible the elimination of the emulsion problems causing soap formation, can be responsible for high acid numbers. An increase in the AN can cause deposits in the motor^{37,39} and corrosion problems.

The two samples (fat and biodiesel) presented similar values of AN and in agreement with the limits specified by the norms that it is of at the most 0.8 mg KOH/g of sample.

Sodium, potassium and soaps: The contamination with sodium potassium is originated by the use of catalysts in the process of production of the biodiesel in the form of KOH or NaOH, however both ions can cause the formation of insoluble soaps that generate deposits in the motor and besides, they catalyze polymerization reactions.

After the end of the transesterification reaction, the catalyst excess and the soaps usually staying in the phase of the glycerin, however some soap and a small amount of residual catalyst can stay in the phase of the methyl ester. For this reason, during the process of biodiesel obtaining, it can be advantageous to evaluate the amount of formed soap and the efficiency of the wash process for the removal of these compounds. The amount of potassium and sodium according **Table 2** remained below the limit for the Brazilian rules for biodiesel (10 mg kg^{-1} in the ANP 42 standard regulation). The amount of soaps, for which was also found a

small value (76.06 ppm), is part of the group of total contamination, which doesn't have a stipulated limit by the resolution ANP 42.

Then, from the results found in the three tests it was possible to observe that the wash process used in the production of biodiesel was efficient, not leaving an amount of residual catalyst and of soaps considered significant for affecting the quality of the final biofuel.

3.2. Fuel properties of the biodiesel and blends biodiesel/diesel

Table 3 shows the main fuel properties of the biodiesel and of the blends biodiesel/diesel.

Table 3

Density:

The measure of the density, also known as specific mass, has the objective of restricting the use of some materials as raw material for the biodiesel production¹¹.

The density and other characteristics as volatility and viscosity are usually independent and they exert a great influence in processes as the injection of fuel and its preparation for the automatic ignition, consequently, it should be obtained acceptable parameters for each physicochemical property with the objective of optimizing the combustion process in the motor²⁰.

Although the norms of ABNT specify limits of specific mass just for diesel and for the mixture diesel/biodiesel (B2), the tests accomplished in this work also evaluated the density of other formulations (**Table 3**), which showed that only B100

presented density values above the limit stipulated for the metropolitan diesel used as reference. The formulations resulted in density values similar to the of the diesel varying from 844.4 to 857.3 kg m⁻³.

The literature demonstrates that the mineral diesel and the biodiesel present very similar densities, however it should be taken into account that the specific mass of the biodiesel varies in function of the raw material used in its production¹. The fact of being established a minimum value to the density is due to need of obtaining a maximum potency for the motor, which uses the fuel with flow control in the injection pump. Besides, this established value prevents the formation of smoke when it operates with maximum potency.

Kinematic Viscosity:

With the advent of low-sulfur petrodiesel, the issue of fuel lubricity has become increasingly important as hydrodesulfurization removes polar compounds responsible for the lubricity of petrodiesel. Biodiesel added at low blend levels (1-2%) can restore the lubricity to low-sulfur petrodiesel⁴⁰, once the low viscosity of biodiesel is an important, but not sufficient, property for imparting lubricity.

The reduction in viscosity is the major reason why alkyl esters of oils are used as fuel and not the neat oil¹¹. The viscosity of biodiesel is slightly greater than that of petrodiesel but approximately an order of magnitude less than that of the parent vegetable oil or fat⁴¹. Biodiesel and its blends with petrodiesel display temperature-dependent viscosity behavior similar to that of neat petrodiesel⁴². Kinematic viscosity (at 40 °C), however, is the parameter required by biodiesel and petrodiesel standards.

The kinematic viscosity is used in the monitoring of the quality of the biodiesel during storage, because it increases continually with the decrease of the quality of the fuel^{11,13}. The viscosity is the measure of the resistance to the "flowing off" of the fuel²⁰. This physical property can also be used to select the profile of fatty acids in the raw material used for the production of the bio-fuel. An increase in the length of the chain and/or in the saturation degree, increases proportionally the viscosity^{9,23}. Factors as the position and the configuration of the double bonds (the double bound *cis* presents a smaller viscosity than *trans*) can also influence in the viscosity^{9,24}.

The biodiesel and their respective mixtures with conventional diesel usually present a viscosity a little larger than the one of the pure conventional diesel, but it decreases with the increase of the temperature⁴³. A factor that can contribute to the increase in the viscosity of the biodiesel is the contamination with glycerin¹.

The methyl esters of bovine fat, as mentioned previously, present in its composition a high content of saturated fatty acids, therefore, the viscosity found for the pure biodiesel ($5.3 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$) was higher than the established viscosity limit for the diesel of petroleum. However, as it can be observed in the **Table 3**, all of the formulations diesel/biodiesel presented values of viscosity inside of the parameters stipulated for the conventional diesel.

The control of the viscosity has as objective to allow the good atomization of the oil and to preserve its lubricating characteristics. The high viscosity values can take the other problems as wear and tear of the lubricated parts of the injection system, leak of the pump of fuel, incorrect atomization in the combustion chamber and damage in the pistons^{9,18,20}.

Flash point:

The volatility of the fuels is expressed through distillation curves, flash point and vapor pressure²⁰. The flash point is the smallest temperature in which the fuel when is warmed, under controlled conditions, generates an amount of enough steams to form with air a mixture capable of inflaming¹.

This property doesn't exercise direct influence in the operation of the motors, however it is related the inflammability and it serves as indicative of the precautions that must be taken during the handling, transport and storage of the fuel²⁰. With regard to the biodiesel, the specification of the flash point has as objective to limit the amount of alcohol in this biofuel.

In agreement with ANP, the minimum limit for flash point is 38. However the conventional diesel presents a flash point that usually varies from 54 to 71 °C, while the biodiesel present a flash point above 93°C. Consequently, the biodiesel is considered a much safer fuel than the diesel, regarding stockpiling and fire risk¹.

From **Table 3** it is possible to observe that the pure biodiesel of bovine fat and their mixtures with the diesel presented similar values of flash point and higher than the conventional diesel, used as reference. All flash points found were above 38, which demonstrate that the use biodiesel presents a risk of inflaming considerably smaller than the diesel of petroleum.

Cold filter plugging point (CFPP):

One of the major problems associated with the use of biodiesel is poor low temperature flow properties, indicated by relatively high cloud points (CP) and pour points (PP). The CP, which usually occurs at a higher temperature than the PP, is the temperature at which a liquid fatty material becomes cloudy due to formation of crystals and solidification of saturates. PP can be defined as the lowest temperature at which the substance will still flow. Saturated fatty compounds have significantly higher melting points than unsaturated fatty compounds and in a mixture they crystallize at higher temperature than the unsaturates. Thus biodiesel fuels derived from fats or oils with significant amounts of saturated fatty compounds will display higher CPs and PPs^{9,37}. Both, CP and PP, can be estimated by the cold filter plugging point (CFPP) used mainly outside North America (European standard EN 116).

Specifications related to low-temperature properties are included in biodiesel standards. Cloud point is the related property in ASTM D6751 but a limit is not given, rather a report is required. This is due to the strongly varying weather conditions in the Brazil.

CFPP is discussed in EN14214. Each country can select one of two options (moderate or arctic climate) for seasonal classes (summer and winter) and modify this specification based on national meteorological data.

The cold flow properties are considered the most important analysis of a fuel when it works in low temperatures, because it influences the operation of the fuel directly in the motor at smaller temperatures.

In the list of specifications of biodiesel, is not mentioned a parameter of CFPP to low temperatures. Each country can use specific values for certain limits of temperature in different times of the year depending on the climatic conditions¹¹.

The mixtures from B2 to B30 of bovine diesel/biodiesel presented negative results of pour point and similar the conventional diesel. However, B100 and the formulations B40 and B50 presented pour points from 2 to 14.3°C. This evaluation demonstrated that the mixtures starting from B40 till B100 must not be used in the provisioning of motors in places where the temperature is relatively low. While the formulations from B2 to B30 can be used as fuel substitute to the mineral diesel without causing damages in the motor in all the areas that present not extremely low temperatures.

Distillation range:

Distillation assays for biodiesel, mixtures diesel/biodiesel and reference mineral diesel were made at growing temperatures. The whole diesel volume distilled gradually, beginning in 137.6°C and finishing in 400.1°C approximately. The mixtures diesel/biodiesel presented initial points of distillation similar to the diesel, varying between 133.4 and 145.1°C. However, the pure biodiesel (B100) it began to distil in a higher temperature of approximately 307.1°C and it increases in a less gradual way than observed for mineral diesel. This happens possibly due to the fact of the biodiesel to be formed by compounds with very similar ebullition points.

The distillation curve exerts a direct influence in the evolution of the combustion. In the case of the diesel, the characteristics of flash point and steam pressure vary in

function of the amount of light hydrocarbons, and are directly related with the initial point of distillation of the products. A decrease in the point of initial ebullition and in the temperature of the first fraction of the liquid recovered in the distillation, indicate an increase of the volatility of the fuel, what can be confirmed by the increase of the steam pressure and consequently, the decrease in the flash point²⁰. As mentioned previously, the FAMEs have very similar points of ebullition; consequently the biodiesel doesn't present a distillation curve. In the case of the mineral diesel, the distillation curve is associated to properties as viscosity, steam pressure and average molecular weight¹¹. The pure biodiesel presents an approximate limit of points of ebullition from 327 to 346 °C.

3.4. Engine tests

Figure 2 shows the results of the specific consumption (g/kWh) of the diesel, biodiesel and formulations diesel/biodiesel (B2, B5, B10, B20, B30, B40, B50, B70, B80). The results represent the average of three consecutive assays for each appraised fuel. The diesel engine worked in an efficient way with all the mixtures and with B100 without presenting apparent damages.

Figure 2:

As it was observed in this **Figure**, the addition of biodiesel in the formulations increases the consumption of fuel progressively. This increase is justified due to the smallest calorific power of the biodiesel in relation to the reference diesel. According to the results, the biodiesel increases in 14% the consumption of fuel.

This value is compatible with the difference in the enthalpy of combustion of the diesel (44 MJ/kg) for the fat biodiesel (37.5 MJ/kg).

4. Conclusions

The transesterification reaction of bovine fat with methanol in this work presented an efficient conversion of approximately 95% of FAME. The characterization of the raw material and biodiesel demonstrated that, these present a larger concentration of saturated fatty acids with a predominance of the stearic acid (C18:0). Consequently, these methyl esters have a larger stability the oxidation if compared with the esters from vegetable oils.

The analyzed chemical and physical properties demonstrated that the biodiesel presents characteristics similar to the mineral diesel and, much of them are in agreement with the established limits by ANP for the diesel of petroleum.

The tests made in a motor of energy generation showed that the biodiesel and their formulations with the diesel presented a specific consumption slightly larger in relation to the mineral diesel used as reference.

In agreement with all the tests accomplished in this study, it is possible to say that the biodiesel of bovine fat presents satisfactory fuel properties. By the fact of being a renewable fuel, originated from a biodegradable raw material and with a relatively low cost, it can be used as an alternative to the diesel of petroleum, without needing modifications in the motors, generating advantages as the decrease of the environmental pollution and economy for the users.

Acknowledgement

The authors thank to CNPq, FAPERGS, FINEP and MEGAPETRO for the financial support

References

- (1) Bajpai, D.; Tyagi, V. K.; *J. Oleo Sci.* **2006**, *55* (10), 487-502.
- (2) Bozbas, K., *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2007**, *in press*, available on line, doi:10.1016/j.rser.2005.06.001
- (3) Schuchardt, U.; Sercheli R.; Vargas R.M.; *J. Braz. Chem. Soc.* **1998**, *3*, 199-210.
- (4) Ferrari, R.A.; Oliveira, V.S.; Scabio, A.; *Quim. Nova* **2005**, *28*, 19-23. (in Portuguese)
- (5) Canakci, M.; *Biores. Technol.* **2007**, *98*, 183-190.
- (6) Çetinkaya, M.; Ulusoy, Y.; Tekin, Y.; Karaosmanoglu, F.; *Energy Convers. Manage.* **2005**, *46*, 1279-1291.
- (7) Bouaid, A.; Dias, Y.; Martinez, M.; Aracil, J.; *Cat. Today.* **2005**, *106*, 193-196.
- (8) Ma, F.; Clements, L. D.; Hanna, M. A.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **1998**, *37*, 3768-3771.
- (9) Knothe, G.; *Fuel Proces. Tech.* **2005**, *86*, 1059-1070.
- (10) Zheng, S.; Kates, M.; Dubé, M.A.; McLean, D.D.; *Biom. & Bioenergy* **2006**, *30*, 267-272.
- (11) Knothe, G.; *JAOCS.* **2006**, *10*, 823-833.
- (12) Ramadhas, A.S.; Jayaraj, S.; Muraleedharan, C.; *Fuel.* **2005**, *84*, 335-40.
- (13) Knothe, G.; Steidley, K.R.; *Fuel.* **2005**, *84*, 1059-1065
- (14) Altiparmak, D.; Keskin, A.; Koca, A.; Gürü, M.; *Bioresour. Technol.* **2007**, *98*, 241-246.
- (15) Haas, M.J.; Scott, K.M.; Alleman, T.L.; McCormick, R.L.; *Energy & Fuels.* **2001**, *15*, 1207-1212.
- (16) Carraretto, C.; Macor, A.; Mirandola, A.; Stoppato, A.; Tonon, S.; *Energy.* **2004**, *29*, 2195-2211.
- (17) Knothe, G.; Steidley, K.R.; *Energy & Fuels.* **2005**, *19*, 1192-1200.

- (18) Conceição, M.M.; Candeia, R.A.; Silva, F.C.; Fernandes Jr. V.J.; Souza, A.G.; *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2007**, *11*(5), 964-975.
- (19) Costa Neto, P.R.; Rossi, L.F.S.; Zagonel, G.F.; Ramos, L.P.; *Quim. Nova* **2000**, *23*, 4. (in Portuguese)
- (20) Menezes, E.W.; Silva, R., Cataluña, R.; Ortega, R.J.C.; *Fuel*. **2006**, *85*, 815-822.
- (21) Imahara, H.; Minami, E.; Saka, S.; *Fuel*. **2006**, *85*, 1666-1670.
- (22) Lebedevas, S.; Vaicekuskas, A.; Lebedeva, G.; Makareviciene, V.; Janulis, P.; Kazancev, K.; *Energy & Fuels*. **2006**, *20*, 2274-2280.
- (23) Kerihuel, A.; Kumar, M.S.; Belettre, J.; Tazerout, M.; *Fuel*. **2005**, *84*, 1713-1716.
- (24) Kerschbaum, S.; Rinke, G.; *Fuel*. **2004**, *83*, 287-291.
- (25) Muniyappa, P.R.; Brammer, S.C.; Noureddini, H.; *Bioresour. Technol.* **1996**, *56*, 19-24.
- (26) Krause, L. C.; Almeida, S. R.; Jacques, R. A.; Rodrigues, M. R. A.; Caramão, E. B. *Fuel*, **2007**, submitted.
- (27) Boucharat, C.; Desauziers, V.; Le Cloirec, P; *Talanta*. **1998**, *47* 311–323
- (28) Jiménez, J. J.; Bernal, J. L.; del Nozal, M. J.; Martín, M. T.; Bernal, J.; *J. Chromatog. A*. **2006**, *1129* 262–272
- (29) Hajslova, J.; Tahtah, W. H.; Jehlickova, Z.; Kocourek, V.; Curha, P.; *Sci. Total. Environ.* **1993**, *132*, 259–274.
- (30) AOAC-IUPAC Method. **1984**. 14th ed., S. Williams (Ed.), in: Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists, Arlington, VA, p. 513.
- (31) Fabbri, D.; Baravelli, V.; Chiavari, G.; Prati, S.; *J. Chromatog. A*. **2005**, *1100*, 218–222,
- (32) Moretto, E.; Fett, R.; 1998. *Tecnologia de Óleos e Gorduras Vegetais na Indústria de Alimentos*, Editora e Livraria Varela LTDA. (in Portuguese)
- (33) O'Brien, R.D.; 1998. *Fats and Oils: Formulating and Processing for Applications*. Lancaster, PA: Technomic Publishing Co., Inc.
- (34) Basturk, A.; Javidipour, I.; Boyaci, I. H.; *J. Food Lipids*. **2007**, *14*, 170–188.
- (35) Weststrate, J. A.; Meijer, G. W.; *Eur. J. Clin. Nutr.* **1998**, *52* 334 - 343

- (36) Hajimahmoodi, M.; Heyden, Y. V.; Sadeghi, N.; Jannat, B.; Oveisi, M. R.; Shahbazian, S.; *Talanta*. **2005**, *66*, 1108–1116
- (37) Wyatt, V. T.; Hess, M. A.; Dunn, R. O.; Foglia, T. A.; Haas, M. J.; Marmer, W. N.; *JAOCS*. **2005**, *82*, 585-91.
- (38) Goodrum, J. W.; Geller, D. P.; Adams, T. T.; *Biom. Bioenergy* **2003**, *24*, 249-256.
- (39) Mahajan, S.; Konar, S.K.; Boocock, D.G.B.; *JAOCS*. **2006**, *83* (6), 567-570.
- (40) Anastopoulos G.; Lois E.; Serdari A.; Zaniokos F.; Stornas S; Kalligeros S.; *Energy & Fuels* **2001**, *15*(1), 106 – 12.
- (41) Gros, A. T.; Feuge, R. O.; *JAOCS*. *29*(8), **1952**, 313 – 7.
- (42) Tat, M. E.; Van Gerpen, J. H; *JAOCS*. **1999**, *76*(12), 1511 – 3.
- (43) Joshi, R. M.; Pegg, M. J.; *Fuel*. **2007**, *86*, 143-151.

Figure captions

Figure 1: Chromatograms (GC/MS) for beef tallow (a) and for biodiesel (b)

Figure 2: Comparison of the normalized specific consumption of the diesel, biodiesel and formulations diesel/biodiesel in Toyama motor mono cylinder.

Table 1: Qualitative and quantitative composition of the FAMES of beef tallow, biodiesel and soybean oil

Peak	tR	N° C	Acid (*)	Formula	Tallow	Biodiesel	Soybean Oil	
1	5.05	C14:0	Myristic	C ₁₃ H ₂₆ O ₂	2.68	2.76	0.1	
2	6.50	C15:0	Pentadecanoic	C ₁₅ H ₃₀ O ₂	0.93	0.79	nd	
3	7.76	C16:1	Palmitoleic	C ₁₇ H ₃₂ O ₂	1.90	2.14	0.1	
4	8.13	C16:0	Palmitic	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	26.18	24.47	10.6 - 13.2	
5	9.79	C17:0	Heptadecanoic	C ₁₉ H ₃₂ O ₂	1.74	1.59	nd	
6	10.12	C18:3	Linolenic	C ₁₉ H ₃₂ O ₂	nd	nd	1.8 - 7.6	
7	10.93	C18:2	Linoleic	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	0.76	0.74	51.5 – 56.2	
8	11.07	C18:1	Oleic (isomer cis)	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	30.09	29.66	22.9 – 24.4(<i>cis+trans</i>)	
9	11.15	C18:1	Elaidic (isomer trans)	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	1.74	1.90		
10	11.54	C18:0	Stearic	C ₁₉ H ₃₈ O ₂	33.69	35.70	3.9 – 4.2	
11	14.88	C20:0	Arachidic	C ₂₁ H ₄₂ O ₂	0.30	0.25	0.3	
12	16.92	C22:0	Behenic	C ₂₃ H ₄₆ O ₂	nd	nd	0.3	
Total of								11.3 - 13.9
(*)methyl esters		nd= not detected		Total of saturated	65.52	65.56		
Total of								80.2 - 92.5
				unsaturated	34.48	34.44		

Table 2: Values of acid and iodine number, amount of sodium and potassium and soap index of the biodiesel and of the beef tallow

Samples	% esters	% methanol	acid number (mg KOH/g of sample)	Iodine index (g de I ₂ /100g)	Na (mg kg ⁻¹)	K (mg kg ⁻¹)	Soaps (ppm)
Tallow	-----	-----	0.69	44.65	-	-	-
Tallow Biodiesel	95.0 %	0.06	0.70	41.52	1.63 ± 0.52	< 0.50	76.06

Table 3: Comparison of some fuel properties of the metropolitan diesel (D) with the biodiesel (B100) and with the blends biodiesel/diesel

Property	Method	Limits (D and B2)(*)	Diesel	B2	B5	B10	B20	B30	B40	B50	B100
Density (20°C kg/m ³)	ABNT NBR 14065	820 to 865	843.7	844.4	845.0	846.4	849.1	851.7	854.7	857.3	871.8
Flash point (min., °C)	ABNT NBR 14598	Min. 38.0	40.7	43.0	43.7	44.0	46.7	48.3	52.3	56.7	156.7
Kinematic viscosity(40°C, mm ² /s)	ABNT NBR 10441	2.0 to 5.0	2.7	2.7	2.8	2.9	3.1	3.3	3.5	3.7	5.3
Pour point (max., °C)	ASTM D 6371	(5)	-15.3	-11.7	-8.3	-4.3	-3.0	-1.8	2.0	3.3	14.3
Distillation curve (°C)	ASTM D 86										
Initial temperature			137.6	135.7	133.4	136.8	136.9	140.9	142.4	145.1	307.1
50%			267.0	270.7	273.8	278.5	293.1	306.0	313.0	320.5	331.0
90%		360 max	372.1	373.8	370.2	357.8	361.6	358.6	354.4	349.7	343.0
Final temperature			400.1	400.9	399.4	386.1	383.4	376.0	370.2	363.6	344.4

(*) limits in the Brazilian legislation for petro-diesel (D) and for 2 % of biodiesel in a blend biodiesel/diesel

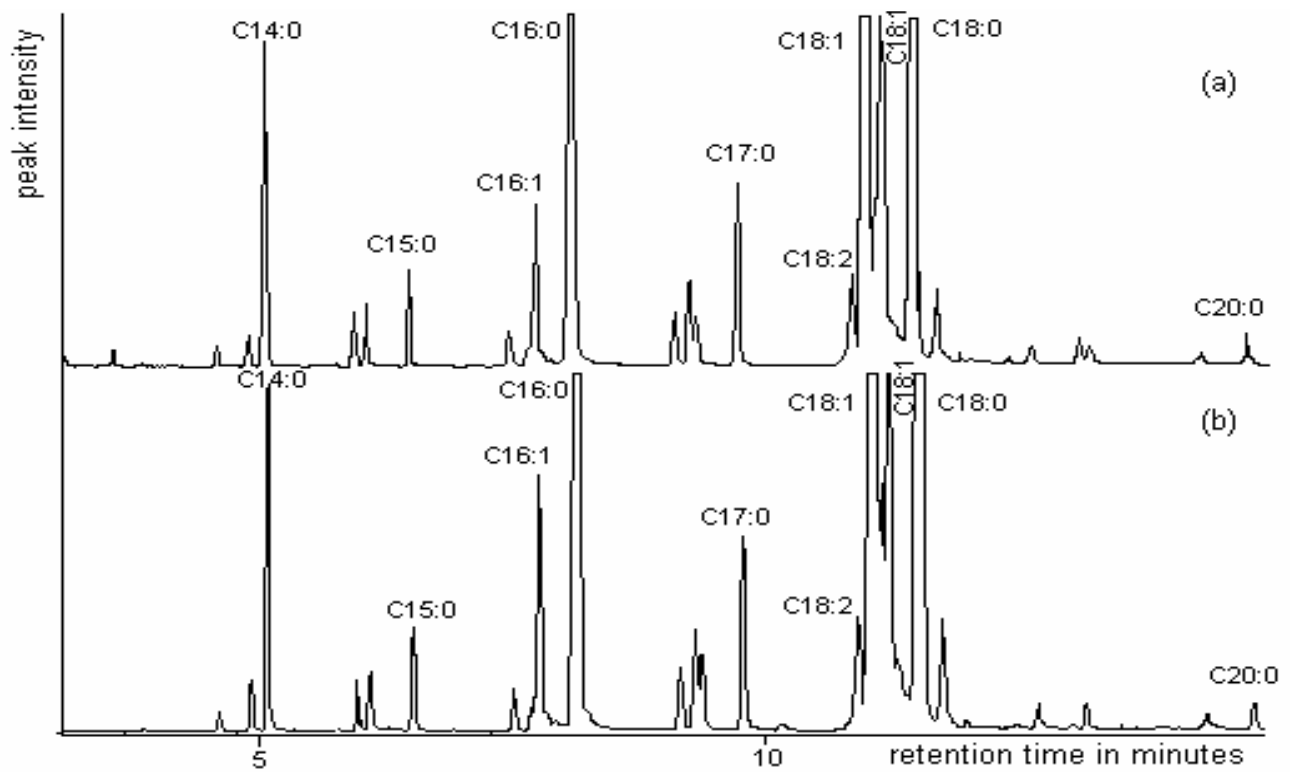


Figure 1

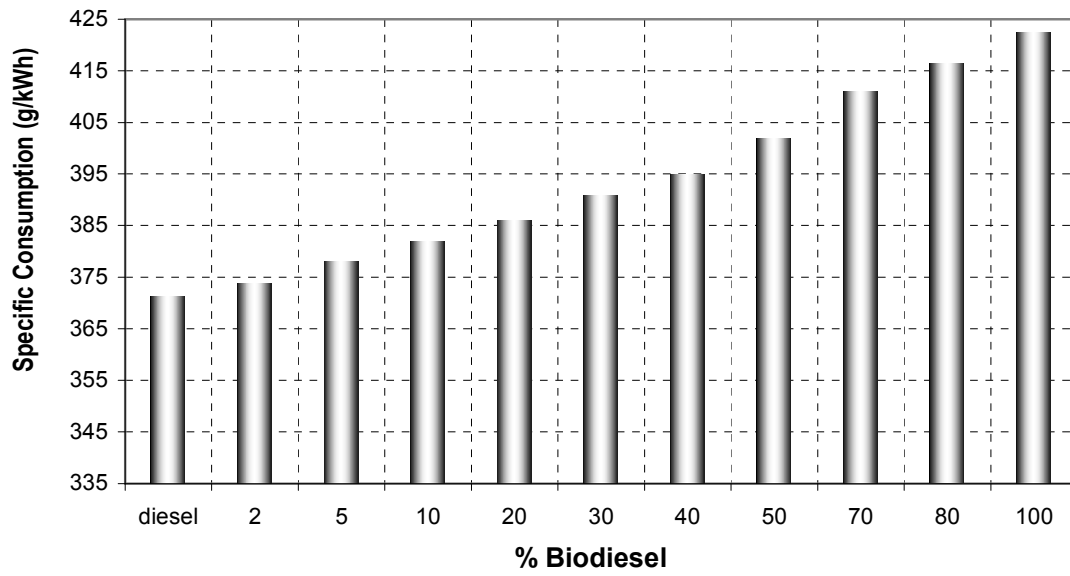


Figure 2