



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA AGROALIMENTAR
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM SISTEMAS AGROINDUSTRIAIS**

**ELABORAÇÃO DE UM REATOR CONTÍNUO PARA SÍNTESE DE
BIOCOMBUSTÍVEL: AVALIAÇÃO EXPERIMENTAL COM SEBO ANIMAL**

POTÍ OLIVEIRA CORTÊZ COSTA

**POMBAL - PB
JUL - 2015**

POTÍ OLIVEIRA CORTÊZ COSTA

**ELABORAÇÃO DE UM REATOR CONTÍNUO PARA SÍNTESE DE
BIOCOMBUSTÍVEL: AVALIAÇÃO EXPERIMENTAL COM SEBO ANIMAL**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Sistemas Agroindustriais, do Centro de Ciências e Tecnologia Agroalimentar da Universidade Federal de Campina Grande, como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do Título de Mestre.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia em Sistemas Agroindustriais.

Orientadora: Profa. Dra Roberlucia Araújo Candeia

POMBAL - PB

JUL - 2015

PARECER FINAL DO JULGAMENTO DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

POTÍ OLIVEIRA CORTÊZ COSTA

**ELABORAÇÃO DE UM REATOR CONTÍNUO PARA SÍNTESE DE
BIOCOMBUSTÍVEL: AVALIAÇÃO EXPERIMENTAL COM SEBO ANIMAL**

Dissertação aprovada em 31/07/2015

BANCA EXAMINADORA

Profª. Dr^a Roberlúcia Araújo Candeia
Orientadora
PPGSA/CCTA/ UFCG

Prof. Dr. Antônio Fernando Portela da Cunha
Examinador Externo
CFP/UFCG

Prof. Dr. Camilo Allyson Simões de Farias
Examinador Interno
PPGSA/CCTA/UFCG

POMBAL - PB
JUL – 2015

**À minha mãe Luzia, ao meu pai Ubiratan, irmãos e à minha esposa
Clarissa, filhos Heitor e Átila que sempre estiveram presentes me dando
inspiração e apoio.**

(Dedicatória)

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, por ter me dado o dom da vida, discernimento, sabedoria e inspiração para realização deste trabalho;

À minha mãe Luzia Santana, que sempre me apoiou nunca me deixando afastar dos estudos assim como ao meu pai Ubiratan Cortêz que sempre me incentivou a ser curioso e buscar conhecimento;

Aos meus irmãos pelo apoio, por servirem de inspiração para seguir em frente e por manterem minha mente feliz, ingrediente primordial para um bom funcionamento;

À minha esposa Clarissa Maria Cardoso, por sempre estar me apoiando nos momentos bons e ruins junto com nossos filhos Heitor e Átila, para quem eu sempre busquei servir de exemplo e onde encontro refúgio para superar qualquer problema;

À Prof.^a Dr.^a Roberlúcia Araújo Candeia pela orientação, paciência, incentivo, encorajamento, sugestões e por viabilizar parcerias importantes para realização deste trabalho;

Ao Prof. Dr. Camilo Allyson Simões de Farias, pelo apoio e sugestões importantíssimas muitas vezes negligenciadas pelos meus olhos distraídos;

Ao Prof. Dr. Antônio Fernando Portela da Cunha, por trazer conhecimentos externos de grande relevância e por ajudar na realização de partes práticas do trabalho;

A equipe técnico administrativa do CCTA/UFCG Campus de Pombal-PB, estar sempre prontos a tirar dúvidas e a orientar sobre os procedimentos burocráticos no mestrado;

Às equipes do Laboratório de Qualidade e de Produção Vegetal do CCHA/Campus IV da UEPB, coordenado pelo Prof. Dr. Raimundo Andrade, pelo apoio e parceria, assim como o Laboratório de Água e Solos coordenado pelo Prof. Dr. José Geraldo Rodrigues e do Laboratório de Ecofisiologia Vegetal coordenado pelo Prof. Dr. Josemir Moura todos muito solícitos e sempre incentivadores;

Aos Diretores do CCHA/Campus IV, Prof. Alcides Almeida e Prof. Dr. Edivan Nunes, por aprovarem meu afastamento parcial em busca de capacitação visando adicionar qualidade aos recursos humanos da UEPB.

COSTA, P. O. C. **Elaboração de um reator contínuo para síntese de biocombustível: avaliação experimental com sebo animal.** 2015. 50p. Dissertação (Mestrado Profissional em Sistemas Agroindustriais). Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciência e Tecnologia Agroalimentar. Pombal - PB.

RESUMO

Em busca de alternativas para o aproveitamento de resíduos do abate animal foi estudado um protótipo de reator contínuo de custo-benefício acessível para uso popular na agroindustrial local, com fins de produzir biocombustível líquido. Bem como, avaliação experimental por meio deste aproveitamento com o sebo, adquirido nos abatedouros públicos e caseiros de Catolé do Rocha-PB, utilizando dois tipos de métodos, a saber: hidroesterificação e craqueamento térmico catalítico. O sistema foi construído em escala de laboratório, composto por materiais metálicos de aço inox e algumas conexões de silicone. O sistema foi composto por reator, trocador de calor e uma bomba periférica comercial de 1/4CV. O aquecimento foi efetuado por chama a gás, o fluxo, a temperatura e pressão foram monitoradas. O reator foi manufaturado resultando em um volume de 687,22 mL. A avaliação experimental do sistema proposto foi realizada introduzindo gordura animal, a qual foi extraída do sebo por duas técnicas, chapa elétrica e autoclave, buscando investigar o melhor rendimento. A autoclave foi mais significativa (75,7%). Posteriormente, a síntese do biocombustível com o método da hidroesterificação adotando o referido sistema, apresentou não conformidade operacional na conexão da saída do reator, visto que estas foram rompidas, devido à formação de vapor internamente, ocasionando retorno da mistura aquecida para a conexão com a bomba periférica. Esperava-se atingir temperatura de 260 °C e pressão de 3bar, mas não foram atingidas. A segunda tentativa foi realizada buscando se atingir 200 °C a 2bar, porém aos 157 °C houve nova formação de refluxo. Diante deste fato, o sistema foi modificado, entre o reator e o trocador de calor a fim de se realizar um craqueamento termocatalítico, utilizando dois tipos de catalisadores independentemente, o carbonato de cálcio e a ferrita de níquel. Adotou-se a razão de 1:10 de catalisador/gordura injetados no sistema, pressão ambiente e temperatura acima de 600 °C. Este método revelou bom funcionamento para o sistema idealizado, mas, ainda necessita ser aprimorado, em virtude do rendimento do bio-óleo ter sido inferior ao citado em literatura. Comparando a síntese entre os catalisadores o bio-óleo de carbonato de cálcio obteve melhor rendimento (49,51%), menor índice de acidez (1,45 mgKOH/g) porém o perfil térmico sugeriu maior presença de ácidos graxos combinados, moléculas de diacilglicerídeos e triacilglicerídeos. Já com ferrita de

níquel teve menor rendimento 32,22%, maior índice acidez (5,36 mgKOH/g) e perfil térmico característico de apenas uma decomposição térmica sugerindo uma melhor ação catalítica. Ambos os bio-óleos apresentaram índice de acidez acima das normas da ANP.

Palavras-chave: gordura animal, reator, hidroesterificação, craqueamento, bio-óleo.

COSTA, P. O. C. **Development of a continuous reactor for biofuel synthesis: an experimental evaluation with animal fat**. 2015. 50p. Dissertation (Professional Master of Agribusiness Systems). Federal University of Campina Grande, Science and Technology Center Agrifood. Pombal - PB.

ABSTRACT

In search of alternatives to recovery waste to animals slaughter, was studied a prototype of affordable continuous reactor for public use and local agribusiness, for purposes of producing liquid biofuels. As well, through the experimental evaluation of tallow use, acquired in public and homemade slaughterhouses Catolé Rocha-PB, using two types of methods, namely: hidroesterification and catalytic thermal cracking. The system was built on a laboratory scale, composed of metallic materials of stainless steel and some silicone connections. The system is composed of reactor, heat exchanger and pumps a commercial peripheral 1/4CV. Heating was affected by flame gas, and both flow with temperature and pressure were monitored. The reactor was manufactured resulting in a volume of 687.22 mL. The experimental evaluation of the system was carried out by introducing animal fat, which was extracted from tallow by two techniques, plates and autoclave techniques in order to investigate the best performance. The autoclave was more significant (75.7%). Thereafter, the biofuels synthesis was performed in the system, initially with the method of hidroesterification, in which one cannot observe operating line of the system, the reactor outlet connection, since these were broken due to formation of steam internally, causing returning the mixture heated for connecting to peripheral pump. Was expected reach 260 °C temperature and 3bar pressure, without success. A second attempt was carried out in order to achieve 2bar to 200 °C, but at 157 °C was new line of reflux. Given this fact, the system was modified between the reactor and the heat exchanger in order to hold a thermo catalytic cracking using two types of catalysts, independently, calcium carbonate and nickel ferrite. Adopted the ratio of 1:10 catalyst/fat injected into the system, ambient pressure and temperature above 600 °C. This method showed good run for the idealized system, but still needs to be improved since the yield of bio-oil was lower than that cited in the literature. Comparing the synthesis of the catalysts as calcium carbonate bio-oil obtained better yield (49.51%), acidity index (1.45 mgKOH/g), however the thermal profile suggested greater presence of fatty acids combined, diacilglicerídeos and triacilgerídeos molecules. Already with nickel ferrite had lower yield (32.22%), higher acidity index (5.36 mgKOH /g) and

characteristic thermal profile of just one thermal decomposition suggesting a better catalytic action. Both bio-oils had acidity index above the standard of the ANP.

Keywords: animal fat. reactor. hidroesterification. cracking, bio-oil.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 Esquematização Explicativa das fontes de biomassa.....	18
Figura 3.2 Processo de craqueamento catalítico dos triacilglicerídeos	21
Figura 3.3 Etapas do processo de hidroesterificação.....	21
Figura 3.4 Processo de hidroesterificação	22
Figura 3.5 (A) Vista interna do forno de aquecimento com reator não-catalítico em espiral com diâmetro externo de 1/4 de polegada e volume de 30 mL acoplado a um reator catalítico com volume de 3mL. (B) Reator catalítico com diâmetro externo de 3/8 de polegadas e volume de aproximadamente 15 mL.	24
Figura 3.6 Sistema reacional com reator de vidro	25
Figura 3.7 Esquema do sistema reacional em leito fixo catalítico	26
Figura 4.1 (a) Esquema do protótipo do reator com trocador de calor, e (b) sistema em operação.....	27
Figura 4.2 Reator com trocador de calor revestido com gaze embebida em cal hidratada	28
Figura 4.3 Imagem do sebo in natura	29
Figura 4.4 (A) Sebo In natura (bruto) sendo aquecido e (B) resíduo sólido	30
Figura 4.5 Processo de separação das fases.....	30
Figura 4.6 Esquematização do sistema com saída separada entre o trocador de calor e o reator contínuo	33
Figura 5.1 Curvas de TG/DTG, correspondente à amostra de bio-óleo catalisado com a ferrita de níquel (A) e carbonato de cálcio (B), pelo método do craqueamento térmico.	40
Figura 5.2 Curvas de DSC, correspondente à amostra de biodiesel catalisado com a ferrita de níquel (A) e carbonato de cálcio (B), pelo método do craqueamento térmico.....	42

LISTA DE TABELAS

Tabela 5.1 Resultado do índice de acidez de amostras antes e após hidrólise	35
Tabela 5.2 Rendimento da Extração da Gordura a partir do Sebo bruto.....	36
Tabela 5.3 Dados termogravimétricos extraídos das curvas TG/DTG das amostras de Bio-óleo catalisada pela Ferrita de níquel e pelo Carbonato de cálcio.....	41

SUMÁRIO

RESUMO	vi
ABSTRACT	viii
LISTA DE FIGURAS	x
LISTA DE TABELAS	xi
1. INTRODUÇÃO	14
2. OBJETIVOS	16
2.1 OBJETIVO GERAL	16
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	16
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
3.1 MÉTODOS DE APROVEITAMENTO DE RESÍDUOS	17
3.1.1 Combustão Direta	18
3.1.2 Processo Mecânico	19
3.1.3 Biodigestão Anaeróbica	19
3.1.4 Esterificação e Craqueamento	20
3.2 REATOR CONTÍNUO.....	23
4. MATERIAIS E MÉTODOS	27
4.1 CONFEÇÃO DO SISTEMA - REATOR CONTÍNUO	27
4.1.1. Operação do Reator Contínuo	28
4.2 MATÉRIA PRIMA - SEBO	29
4.3 EXTRAÇÕES DOS ÁCIDOS GRAXOS A PARTIR DO SEBO	29
4.4 METODOS PARA A SÍNTESE DO BIOCMBUSTÍVEL	31
4.4.1 Reação de Hidroesterificação	31
4.4.2 Craqueamento Catalítico	32
4.5 PARÂMETROS FÍSICO QUÍMICOS	34
4.5.1 Matéria Graxa	34

4.5.2 Biocombustível	34
4.6 PERFIL TÉRMICO	34
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
5.1 CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA PRIMA – SEBO	35
5.2 RENDIMENTO DA EXTRAÇÃO	36
5.3 AVALIAÇÃO DO APARATO EXPERIMENTAL – SÍNTESE DO BIOCOMBUSTIVEL	37
5.3.1 Método da Hidroesterificação	37
5.3.2 Craqueamento Catalítico	37
5.4 CARACTERIZAÇÃO DO BIO-ÓLEO	38
5.5 PERFIL TÉRMICO	39
6. CONCLUSÃO	44
7. TRABALHOS FUTUROS	45
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	46

1. INTRODUÇÃO

Com o crescimento da população cresce a necessidade de produção de alimentos, energia e espaço para habitação. Entre as mais importantes indústrias no Brasil, destacam-se as alimentícias, as quais buscam garantir o abastecimento dos grandes centros urbanos atendendo às demandas da sociedade. No entanto, ao final de qualquer processo realizado pelo homem há formação de resíduos sólidos e líquidos, dos quais, alguns são reutilizados para diminuir o custo final de produtos industrializados, em virtude da grande concorrência no mercado (CUNHA, 2015).

Segundo Demajorovic (1995) resíduos sólidos diferenciam-se do termo lixo, quanto ao critério de agregação de valor. Os resíduos agregam valor e são reaproveitados em processo produtivo, podendo resultar por exemplo, em um tipo de bioenergia (KWON et. al., 2014). Além de que, a transformação dos resíduos em produtos, agrega valor constituindo uma fonte alternativa de renda para trabalhadores urbanos e/ou rurais, contribuindo para um desenvolvimento sustentável (GUPTA, VERMA, 2015).

No Brasil, a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS) foi instituída pela Lei nº 12.305 de 02 de agosto de 2010, recentemente regulamentada pelo Decreto nº 7.404, em 23 de Dezembro de 2010, foi criada devido às preocupações da sociedade contemporânea com o aumento da geração dos resíduos sólidos urbanos. A PNRS tem como um dos objetivos principais a proteção da saúde pública e da qualidade ambiental. Para tanto, os efeitos negativos pela disposição inadequada desses resíduos no meio ambiente são diversos, a exemplo de contaminação dos lençóis freáticos pela deposição do chorume, infestação de ratos e baratas, a coleta de alimentos deteriorados para alimentação de populações economicamente necessitadas, alagamentos, mau cheiro, entre outros, trazendo assim, consequências graves para a saúde humana (LEITE, 2011).

Diante do exposto, sabe-se que a agroindústria de abate animal gera vários subprodutos, dentre eles o sebo. Os sebos brutos são constituídos de ossos e vísceras, apresentam elevada umidade e pequenas quantidades de tecidos envoltórios que resultam em material sólido, após derretimento ou extração da gordura. Esse produto pode ser usado nas indústrias: alimentícia, química, de higiene e limpeza, rações animais, tintas e energia (BUENO, FREITAS, NACHILUK, 2012). No entanto, em muitos estabelecimentos ainda tratam como lixo, o que pode ser verificado na região de Catolé do Rocha-PB, onde a maior parte do sebo não é comercializada, portanto, são descartados nos lixões, ou laterais das rodovias da referida cidade.

Neste cenário, surge o interesse no aproveitamento deste resíduo (sebo) como matéria prima para produção de biocombustível, em específico biodiesel. Tal produto final reverterá para a sustentabilidade da comunidade local, como por exemplo, os agricultores que sobrevivem da agricultura familiar, propondo uma opção para diminuir custos na sua produção agrícola. No entanto, para que este objetivo seja alcançado, o homem do campo deverá ter acesso tanto ao método de conversão da matéria prima em biocombustível, como ao reator químico que seja mais acessível economicamente. Neste sentido, buscou-se desenvolver um reator químico contínuo, de cunho experimental nesta pesquisa, que seja de baixo custo e de fácil operação para sintetizar o biodiesel, e então mover as máquinas agrícolas e/ou motores diesel.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Desenvolver um reator contínuo para produzir biocombustível, e testá-lo com o aproveitamento de sebo de animais através dos métodos de hidroesterificação e craqueamento.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Desenvolver um reator contínuo, acessível ao homem do campo e de fácil operação, para a produção de biocombustível;
- Avaliar a viabilidade do processo da extração de ácidos graxos do sebo pela técnica em chapa elétrica e em autoclave;
- Proceder à síntese do biocombustível com o sebo de animais, em escala de laboratório, através de dois métodos, a saber: hidroesterificação e craqueamento catalítico;
- Confrontar a eficácia das sínteses do biocombustível entre dois catalisadores, a saber: carbonato de cálcio e ferrita de níquel;
- Avaliar o desempenho do reator projetado, em termos de fase líquida, para o processo de obtenção do biocombustível.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Atualmente, a bioenergia tem sido uma das alternativas mais promissoras para o aproveitamento de resíduos sólidos e líquidos gerados pelos mais diferentes segmentos do sistema agroindustrial, tanto no Brasil (D'AGOSTO et al, 2015; RIBEIRO, RAIHLE, 2013), como em outros países, a exemplo da Índia (HILOIDHARI, DAS, BARUAH, 2014) e Japão (FUJINO et al, 2005). Haja vista que os convertem em fontes alternativas de energia, do tipo biodiesel, biogás, briquetes entre outros.

Segundo lei Nº 12.30/2010, que Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos e NBR 10004, as gorduras animais (sebos) se enquadram na classe IIA: resíduos não perigosos e não inertes.

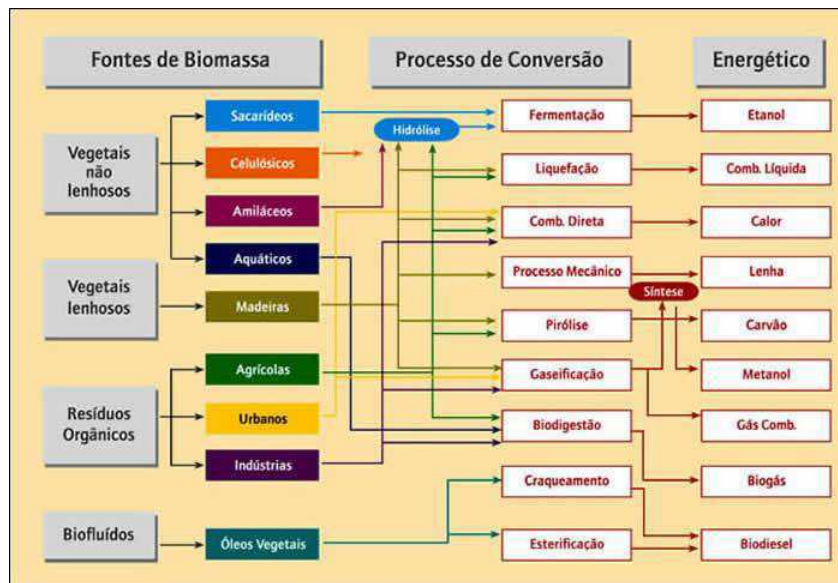
O sebo de animais tem sido aproveitado para síntese de biodiesel, chegando a uma produção no Brasil em 2014 em torno de 20%. No entanto, a maior produção ainda é de origem do óleo de soja, concorrendo com a indústria alimentícia (APROBIO, 2015). Em 2014, cerca de 75% da produção de biodiesel foi de soja (REPORTEBRASIL, 2014) . Entretanto, o sebo de bovino para a produção de biodiesel é mais uma alternativa de aproveitamento deste resíduo de origem animal (LEVY, 2011).

3.1 MÉTODOS DE APROVEITAMENTO DE RESÍDUOS

Os biocombustíveis destacam-se por apresentar vantagens no âmbito ambiental, social e econômico, como pregam alguns dos objetivos do Plano Nacional de Agroenergia (2006-2011), tal como a sustentabilidade, redução na emissão dos gases do efeito estufa, desenvolvimento na estrutura social regional, e por aumentar o suprimento na agricultura dentre outros.

De acordo com estes aspectos, saber identificar o resíduo orgânico que pode ser encontrado nos setores agrícola, urbano e industrial, com potencial para serem convertidos em algum tipo de bioenergia, conforme ilustrado na Figura 3.1, vem sendo o ponto inicial da estratégia de reuso em empresas de sistemas agroindustriais.

Figura 3. 1 Esquemática Explicativa das fontes de biomassa



Fonte: CORTEZ *et. al.*, 2008.

3.1.1 Combustão Direta

Esse método de aproveitamento de resíduos, considerado o mais simples e antigo, consiste na queima direta dos resíduos secos, gerando o calor.

O bagaço da cana aparece como maior fonte de resíduo agroindustrial, com cerca de 395.453.421 milhões de toneladas (CORTEZ *et. al.*, 2008), e vem sendo aproveitado, na maior parte, como queima direta em caldeiras a vapor das indústrias sucroalcooleiras, haja vista que o calor proveniente do vapor serve para aquecimento do caldo ou mosto fermentado, para remoção da umidade até o ponto ideal de produção de açúcar, melado ou destilação de álcool. O vapor também se destina a movimentação das turbinas acopladas às moendas, e em muitas usinas, também movem geradores de energia capazes de suprir toda eletricidade da agroindústria. Outro resíduo aproveitado é o vinhoto. Este pode ser usado na adubação do canavial, em aditivo na produção de biogás ou cultivo de algas oleaginosas.

As agroindústrias menores, como de produção de cachaça, usam o bagaço na queima direta para destilação em alambiques tradicionais. Por outro lado, ainda existem excedentes nos pátios que são destinados para alimentação dos animais.

3.1.2 Processo Mecânico

A briquetagem consiste no processo mecânico por meio da compactação dos resíduos utilizando uma prensa. Os resíduos passam por homogeneização, tanto da composição quanto do tamanho de partícula, adição de um aglomerante, quando necessário, e compactação, resultando em um sólido com características combustíveis mais definidas (MORAIS *et al.*, 2006). A prensagem varia muito, assim como a forma do produto, cada matéria prima possui um processo mais adequado, mas esta tecnologia absorve desde cascas secas de vegetais (laranja, limão, arroz, amendoim, côco, etc.), bagaço de cana, como sobras de ramos de árvores provenientes de indústrias de celulose ou de corte de madeira, vindo a ser uma oportunidade de negócio na agroindústria atual (MOSET, XAVIER, MOLLER, 2015).

A peletização se assemelha ao processo de briquetagem, em que a produção consiste de um rolo e uma matriz. A pressão exercida entre os componentes causa uma força de fricção que aquece e força o material através de uma das perfurações da matriz. Existem dois tipos de equipamentos para produção de pellets: com matriz de disco e de anel. Normalmente, os pellets têm diâmetro variando entre 5 e 15 mm, 30 mm de comprimento e densidade variando entre 1.000 e 1.300 kg m⁻¹ (COUTO *et al.*, 2004).

3.1.3 Biodigestão Anaeróbica

Neste método, o aproveitamento dos resíduos é rico em material orgânico, os quais são acondicionados em um biorreator, com ausência de oxigênio, levando entre 30 a 40 dias para o ser decomposto, produzindo o biogás e o biofertilizante orgânico.

O biogás é composto por uma mistura de gases com composição variável de acordo com as características do resíduo. Os principais constituintes do biogás são metano (em média de 65%), dióxido de Carbono (em média de 25%), e outros gases, como sulfeto de hidrogênio, nitrogênio, hidrogênio e monóxido de carbono, mas em menores concentrações (MAO, 2015).

Algumas atividades agroindustriais (matadouros, abatedouros e frigoríficos) dispõem de determinada geração de resíduos sólidos e líquidos, apresentando em suas águas residuárias, alta concentração de sangue, gordura, excremento e substâncias contidas no trato digestivo dos animais dentre outros, caracterizando um efluente com elevada carga de matéria orgânica, com grave consequência ambiental, principalmente as áreas de rios e nascentes, causando processo de eutrofização nestes (FEISTEL, 2011). Logo, faz-se necessário promover o tratamento destes resíduos, mantendo assim uma melhor qualidade de aproveitamento dos recursos hídricos escassos na região nordestina.

Souza, Pereira, Pavan (2004) relata que apenas um suíno tem uma produção de 72 litros/dia, o que corresponde a uma carga orgânica de 2,376 kg de DQO. Considerando-se as eficiências do processo (60,5%), a produção de metano em função da carga orgânica seria da ordem de 0,504 m³/cabeça.dia.

Para tanto o tratamento dos afluentes orgânicos em biodigestores promovem a estabilização do material, resultando na produção do biogás, para geração de calor, sendo por queima direta para aquecimento de criatórios, como para mover motogeradores de energia. Além do biofertilizante orgânico, que agrega benefícios socioeconômicos e ecológicos de suma importância para o meio ambiente e o homem do campo (OWAMAH et al, 2014).

3.1.4 Esterificação e Craqueamento

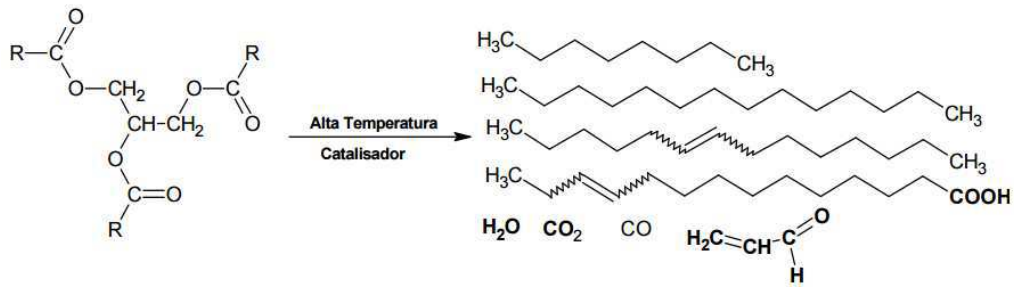
Para aproveitamento de resíduos gordurosos como bioenergia eventualmente se usa a obtenção do biodiesel, podendo ser feita por dois processos: transesterificação e esterificação, enquanto o bio-óleo pode ser obtido por craqueamento. Em termos de matéria prima, a maior fonte de produção de biodiesel é decorrente do óleo de soja, seguida do sebo bovino que aparece aproximadamente 20% de uso no país, e 37% no Nordeste (ANP, 2015).

O método da transesterificação corresponde a três reações consecutivas e reversíveis, nas quais são formadas por di- e monoacilglicerídeos como intermediários. Apesar da estequiometria geral da equação requerer três mols do monoálcool para cada mol de triacilglicerídeo, devido à reversibilidade das reações tornam-se necessário excesso de álcool no meio reacional para promover um aumento no rendimento em monoésteres alquílicos de ácidos graxos (biodiesel).

O processo por esterificação consiste na reação de um ácido graxo com um monoálcool para formar monoésteres alquílicos de ácidos graxos (biodiesel). As reações de esterificação são catalisadas por ácidos.

Já a obtenção do bio-óleo a partir de óleos vegetais ou gorduras ocorre pelo processo de craqueamento térmico e/ou catalítico (Figura 3.2), em que consiste na quebra das moléculas do óleo ou da gordura, em altas temperaturas, na presença ou não de catalisadores, promovendo a formação de uma mistura de hidrocarbonetos, semelhantes ao diesel convencional, e de compostos oxigenados tais como ésteres, ácidos carboxílicos e aldeídos (OLIVEIRA, SUAREZ, SANTOS, 2008).

Figura 3.2 Processo de craqueamento catalítico dos triacilglicerídeos

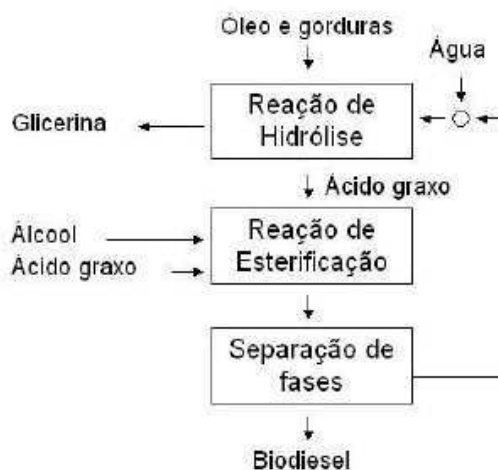


Fonte: SUAREZ, MENEGHETTI, MENEGHETTI., 2007

Dentre estes métodos de conversão destaca-se, ainda, o método da hidroesterificação. Segundo estudos de Encarnação (2008), este método permite o uso de qualquer matéria prima graxa (gordura animal, óleo vegetal, óleo de fritura usado, borras ácidas de refino de óleos vegetais, entre outros) independente da acidez e da umidade que possuem. Sendo considerado um grande diferencial quando comparado ao método de transesterificação, em que gera, inevitavelmente, sabões afetando o rendimento dessas plantas e dificultando a separação biodiesel/glicerina. A Figura 3.3 representa o processo de hidroesterificação onde ocorre uma etapa de hidrólise seguida da esterificação.

A hidrólise consiste numa reação química entre a gordura ou óleo com a água, gerando glicerina e ácidos graxos. Independente da acidez e da umidade da matéria-prima, o produto final da hidrólise possui acidez elevada. Portanto, ao invés de diminuir a acidez através de um refino, a hidrólise aumenta propositalmente a acidez da matéria-prima. Além disso, obtém-se uma glicerina muito mais pura que a glicerina advinda da transesterificação.

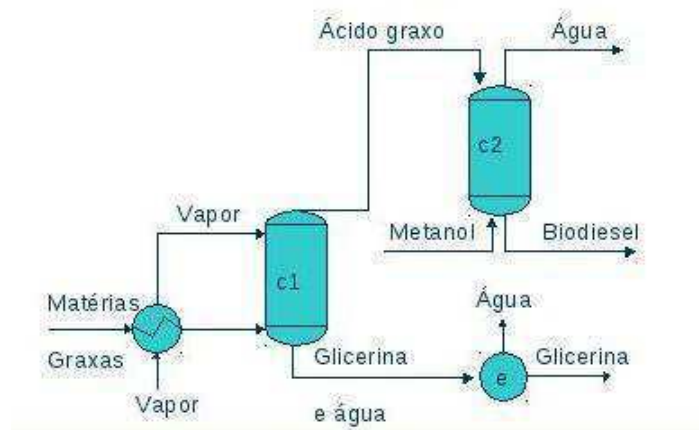
Figura 3.3 Etapas do processo de hidroesterificação



Fonte: ENCARNAÇÃO, 2008.

Lima (2007) representa o processo de hidroesterificação em planta contínua usando metanol (Figura 3.4). Explica que, as matérias graxas são aquecidas e alimentadas na base da coluna (c1). O vapor é alimentado no topo da mesma coluna, no qual são obtidas água e glicerina. Sendo a glicerina considerada neste processo, de alta pureza na base da torre e ácido graxo no topo. O ácido segue, a uma temperatura de aproximadamente 260 °C, para a coluna de esterificação (c2). O ácido segue, a uma temperatura de aproximadamente 260 °C, para a coluna de esterificação (c2).

Figura 3.4 Processo de hidroesterificação



Fonte: LIMA, 2007.

Os ácidos graxos são introduzido pelo topo da coluna de destilação reativa (c2), recheada com o catalisador ácido nióbio, em contracorrente com o metanol (TAYLOR; KRISHNA, 2000). A reação de esterificação e a destilação ocorrem simultaneamente no mesmo equipamento. Em contato com o catalisador, os reagentes são transformados em produtos e continuamente separados nos pratos que representam múltiplos estágios de equilíbrio. A reação é continuamente deslocada, podendo-se atingir conversões quase que completas. Não há necessidade de etapas de aquecimento ou resfriamento. O biodiesel é obtido na base da torre e a água, evaporada, é obtida no topo da coluna e retorna para a etapa de hidrólise (GONÇALVES, 2007).

A glicerina proveniente da reação de hidrólise é concentrada em um evaporador (e), onde parte da água é perdida por evaporação e a outra parte a água retorna para a etapa de hidrólise. O processo de hidroesterificação não gera efluente ou resíduo. Toda água gerada no processo de esterificação é consumida pelo processo de hidrólise. A glicerina obtida é de alta qualidade (ENCARNAÇÃO, 2008).

A reação de hidrólise acontece na fase orgânica por meio de três etapas consecutivas e reversíveis, nas quais são formados diacilglicerídeos e monoacilglicerídeos como intermediários, resultando em uma molécula de ácido graxo em cada etapa. Na indústria, existem dois procedimentos mais difundidos, os quais utilizam catalisadores ácidos. O primeiro é realizado em autoclave ou em reator tubular contínuo, no qual se utilizam pressões em torno de 100-7000 kPa e temperaturas de 100 a 360 °C, sendo necessário catalisadores como os óxidos de zinco e cálcio quando a temperatura é inferior a 200 °C (SUAREZ *et. al.*, 2009).

3.2 REATOR CONTÍNUO

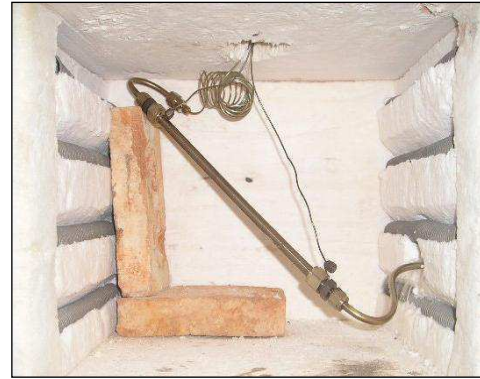
Alguns métodos de obtenção de biodiesel em reatores contínuos são citados na literatura, dentre eles:

Jesus (2010), em que trabalhou com a unidade reacional montada conforme ilustrada na Figura 3.5 (a) e (b), para produção de biodiesel com catalisadores heterogêneos em meio contínuo supercrítico. O sistema proposto mostrou ser promissor e reproduzível, visto que foi empregado catalisador heterogêneo em reator tubular contínuo a alta pressão. Neste estudo, avaliou a influência da temperatura na conversão do óleo vegetal em ésteres, considerando as condições reacionais: razão molar de óleo para álcool (1:20 a 1:100) e vazão da mistura reacional (0,5 a 3 mL/min) sobre a conversão em ésteres. A hidrotalcita utilizada para a realização destes experimentos foi a com razão molar de 0,20 entre Al e Mg, motivado pela basicidade da mesma obtida na caracterização por TPD-CO₂. Em função disso, ocorreu uma produção do catalisador hidrotalcita em larga escala para utilizar em todos os experimentos. A massa de catalisador utilizada em cada condição experimental foi fixada em 4,0 g, massa esta possível de ser inserida no reator. A pressão foi mantida constante em 150 bar, obtendo-se conversões em ésteres de 61,2% a 200°C; 75,8% a 250°C e 91,8% a 300°C.

Figura 3.5 (A) Vista interna do forno de aquecimento com reator não-catalítico em espiral com diâmetro externo de 1/4 de polegada e volume de 30 mL acoplado a um reator catalítico com volume de 3mL. (B) Reator catalítico com diâmetro externo de 3/8 de polegadas e volume de aproximadamente 15 mL.



(A)



(B)

Fonte: JESUS, 2010.

Silva (2010) em sua pesquisa com tratamento térmico de sebo bovino, trabalhou com reatores de inox e vidro com uma taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até a temperatura final de $460\text{ }^{\circ}\text{C}$, sob agitação constante e sob fluxo de nitrogênio de $40\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ (Figura 3.6). No momento em que era observada a saída intensa de vapores, a temperatura do sistema era pausada no controlador por 2 minutos, mantendo o fluxo de nitrogênio, e quando o fluxo se estabilizava novamente retirava-se a pausa no aquecimento. Os vapores da reação eram condensados em frasco imerso em banho de gelo. Posteriormente, a realização dos testes e do resfriamento do sistema, para fins da realização do balanço de massa, o reator de vidro e o frasco coletor com o produto líquido eram novamente pesados. A água produzida era separada do produto orgânico por decantação e a fase orgânica era lavada com água quente ($70\text{ }^{\circ}\text{C}$) três vezes e seca por evaporação.

Figura 3.6 Sistema reacional com reator de vidro



Fonte: SILVA, 2010.

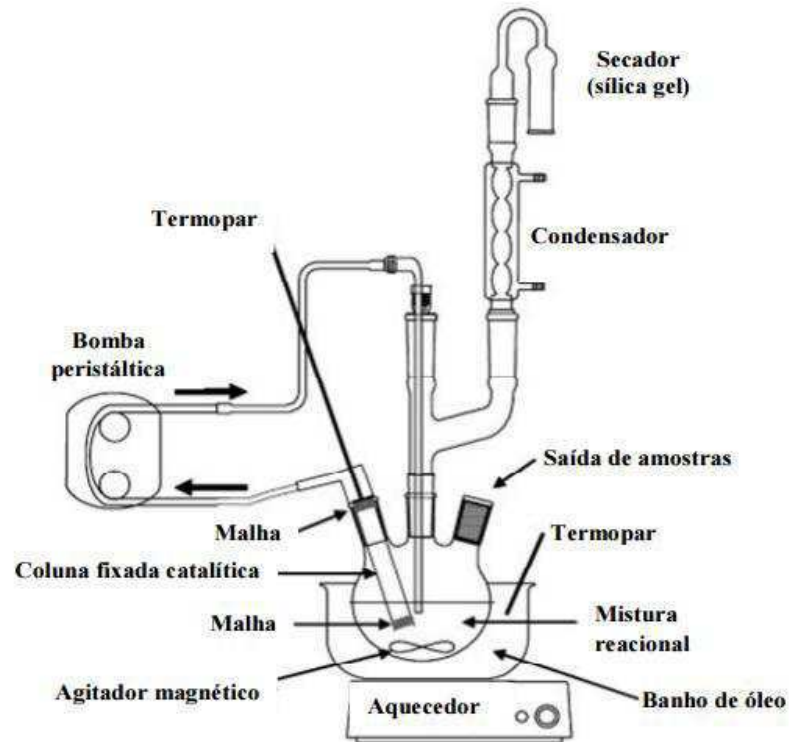
Os resultados extraídos desta metodologia mostraram a redução gradativa do índice de acidez do produto líquido na medida em que se aumentava o percentual de carbonato de sódio, Na_2CO_3 , nos testes. As análises com 20% de carbonato de sódio foram mais significativas. Dentre as diferentes características de um biocombustível, o excesso de ácidos graxos livres pode tornar inviável a utilização do mesmo em motores, devido à redução da vida útil destes. Em face do exposto, nota-se que a produção de biodiesel por tratamento térmico com 20% do referido catalisador, possui bom rendimento e baixa acidez sendo compatível com as normas da ANP.

Neste mesmo estudo, Silva (2010) fez teste com 10 % de carbonato de cálcio (catalisador) no tratamento térmico de sebo bovino, obtendo rendimento de 76,49% do produto líquido contendo acidez de 6,38 mgKOH/g. Logo, constatou-se que o carbonato de cálcio como catalisador, apresentar boa eficiência na síntese de biodiesel, além de ser de baixo custo. A autora também faz citação do carbonato de cálcio com o método de carbonização com micro dispersão.

Ni e Meunier (2007) trabalharam com o processo de esterificação, empregado o sistema de reação com reator em batelada e em leito fixo, conforme ilustrado na Figura 3.7. Os pesquisadores inseriram 2g catalisador no interior do tubo metálico entre dois filtros porosos. A vazão foi de 6,1 mL/s e temperatura constante de 60 °C. Adotaram-se 6 mL da mistura de óleo vegetal, juntamente com 18 mL de álcool metílico. Os resultados fizeram concluir que a configuração deste é mais complexa do que o reator em batelada, além de que a

possibilidade de segregação dos componentes (óleo e metanol) aumenta. Entretanto, no sistema em fluxo contínuo, não houve a necessidade de separação da mistura reacional e do catalisador após a reação. Neste caso, diminui a possibilidade de perdas de partículas do catalisador ou contaminação (água, por exemplo) durante a operação.

Figura 3.7 Esquema do sistema reacional em leito fixo catalítico



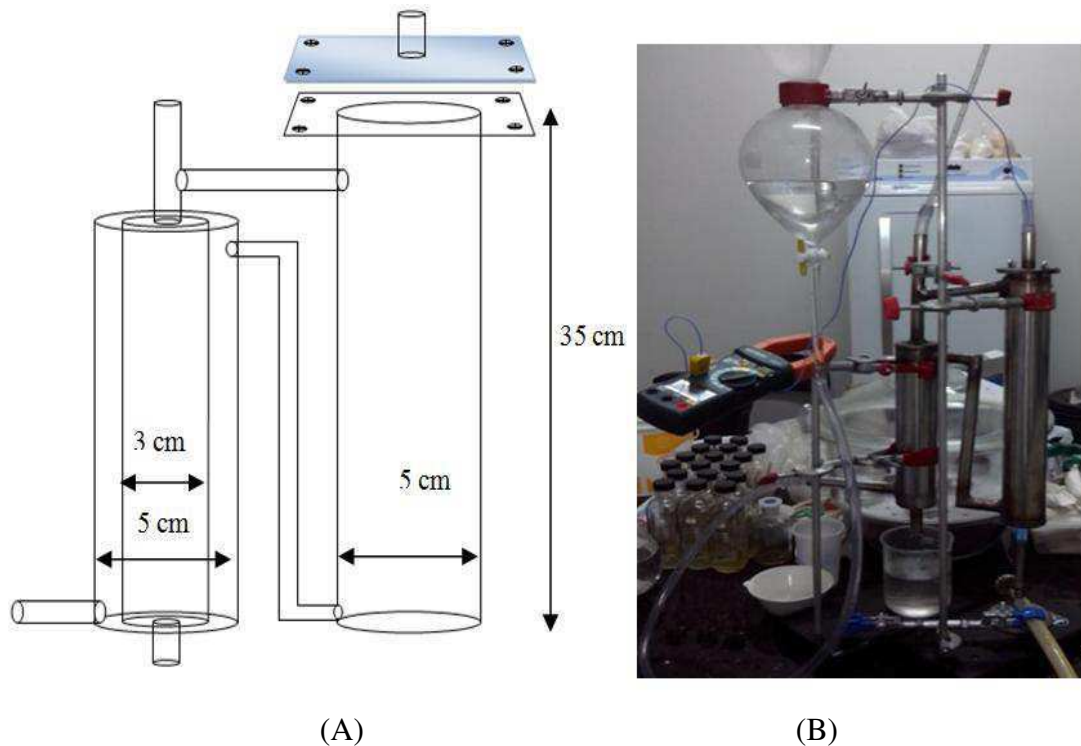
Fonte: NI e MEUNIER (2007)

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 CONFEÇÃO DO SISTEMA - REATOR CONTÍNUO

O sistema, constituído por trocador de calor e reator contínuo, foi confeccionado em aço inoxidável 316, conforme desenho esquematizado na Figura 4.1.

Figura 4.1 (a) Esquema do protótipo do reator com trocador de calor, e (b) sistema em operação.



Fonte: Imagem do próprio autor, 2014

O reator contínuo foi construído a partir de tubo de aço inox 316 com 5 cm de diâmetro interno, 0,1 cm de espessura e 35 cm de comprimento, com tampa removível na parte superior, onde há uma abertura por um tubo para medição de temperatura, e outro para pressão. Na parte lateral, há o acoplamento do reator com o trocador de calor. O trocador de calor contém as seguintes dimensões: Câmara interna com 3,0 cm de diâmetro e 25,0 cm de comprimento. Câmara externa com 5,0 cm de diâmetro e 25,0 cm de comprimento todas feitas com inox de 0,1 cm de espessura.

Todo o sistema foi apoiado em suporte metálico, e o aquecimento efetuado por chama de bico de Bunsen, a gás GLP (Figura 4.1 b). A alimentação do reator foi feita através de mangueira transparente para combustível e a união foi feita com braçadeira de aço. Também é

possível o aquecimento por lenha ou carvão, assim como por resistência elétrica interna ou externa. De acordo com as limitações para o manufaturamento o reator apresentou volume interno de 687,22 mL, calculado através da fórmula do volume do cilindro.

Após a montagem, o reator foi testado utilizando água destilada. Em seguida, este foi envolto com gaze hospitalar embebida em cal hidratada e posto a secar por 24 horas, com fim de se obter um melhor isolamento térmico otimizando o rendimento da operação, segundo ilustrado na Figura 4.2.

Figura 4.2 Reator com trocador de calor revestido com gaze embebida em cal hidratada



Fonte: Imagem do próprio autor, 2014

4.1.1. Operação do Reator Contínuo

A amostra foi bombeada por uma bomba periférica comercial de 1/4CV através de uma mangueira própria para combustíveis onde entra na câmara mais externa do trocador de calor, sai deste e entra no reator contínuo, em que recebe calor proveniente da chama de gás. O fluxo é mantido constante para retenção apropriada, em seguida, a amostra sai do reator, retorna ao trocador de calor pela câmara mais interna deste, nesta fase a mistura aquecida

cede calor através das paredes da câmara mais interna para a mistura que passa pela mais externa. A vazão e a pressão foram controladas através de registros apropriados para combustíveis.

4.2 MATÉRIA PRIMA - SEBO

O sebo de animais, in natura (bruto), proveniente em maior parte do abdome e vísceras de bovinos, caprinos e ovinos, foi obtido nos abatedouros públicos e caseiros (fundo de quintal) em Catolé do Rocha-PB, ao custo entre 0,40 a 0,50 R\$/Kg. Estes foram acondicionado em recipientes plásticos, com capacidade de 20Kg, conforme ilustrado na Figura 4.3, e logo após, foram transportados para o LAQPV/Campus IV da UEPB, para seguir com a etapa de extração dos ácidos graxos, e posteriormente, secagem e acondicionamento em sacos plásticos para uso na síntese do biodiesel.

Figura 4.3 Imagem do sebo in natura



Fonte: Imagem do próprio autor, 2014

4.3 EXTRAÇÕES DOS ÁCIDOS GRAXOS A PARTIR DO SEBO

Os ácidos graxos foram extraídos do sebo de duas maneiras, com a finalidade de encontrar o melhor rendimento para essa matéria prima, a saber:

a) Chapa Elétrica (Grill)

Uma parte do sebo in natura (bruto) foi acondicionada em recipiente plástico com capacidade de 20 kg e pesado em balança digital de gancho weiheng. Pela diferença entre o peso do vasilhame, se obteve o peso da amostra.

A amostra de sebo in natura foi aquecida numa chapa elétrica de 1200w, com dreno para escoamento da gordura (Figura 4.4). A gordura extraída neste processo foi armazenada

em recipientes de vidro a temperatura ambiente. Após a extração, a matéria não dissolvida foi pesada em balança semi-analítica.

Figura 4.4 (A) Sebo In natura (bruto) sendo aquecido e (B) resíduo sólido



(A)

(B)

Fonte: Imagem do próprio autor, 2014

O cálculo de rendimento foi obtido mediante a equação 4.1, a seguir:

$$\text{Rend (\%)} = \frac{\text{Peso da gordura extraída em chapa}}{\text{Peso do sebo in natura}} * 100 \quad \text{Eq. 4.1}$$

Após a etapa de extração, adicionou-se a gordura o mesmo volume em água para separação de componentes polares. Realizou-se a separação das fases, onde foi desprezada a fase mais densa, ficando com a fase menos densa (Figura 4.5), na qual foi levemente aquecida em estufa a 50 °C por 24h para completa separação das fases, e em seguida, reservada para ser caracterizada físico-quimicamente, em específico o índice de acidez.

Figura 4. 5 Processo de separação das fases



b) Autoclave

Aproximadamente 150 g de sebo in natura (bruto) foram acondicionados em erlenmeyers de 500 mL, em que foram adicionados 200 mL de água destilada para serem

aquecidas em autoclave por 2h a temperatura de 260 °C. Terminado esse tempo, as amostras foram misturadas e transferidas para um Becker de 1L, e logo após, foram levadas para estufa a temperatura de 50 °C por 30 min, para melhor separação das fases. Alíquotas da gordura sobrenadante foram retiradas e levadas para análise do índice de acidez.

O cálculo de rendimento da gordura extraída em autoclave foi obtido mediante a equação 4.2, a seguir:

$$\text{Rend (\%)} = \frac{\text{Peso da gordura extraída em autoclave}}{\text{Peso do sebo in natura}} * 100 \quad \text{Eq. 4.2}$$

4.4 METODOS PARA A SÍNTESE DO BIOCOMBUSTÍVEL

4.4.1 Reação de Hidroesterificação

O processo da hidroesterificação envolve as etapas de hidrólise e esterificação. Primeiro, a gordura foi aquecida a 70 °C colocada em um recipiente conectado a uma bomba para ser submetida à etapa de hidrólise, no reator contínuo (Figura 4.2) com temperatura esperada de 260 °C na saída do reator, o tempo de retenção foi calculado para 1h com base no volume interno do reator. A gordura foi bombeada por uma bomba periférica comercial de 1/4CV, juntamente com a água destilada na razão molar aproximada de 20:1 água/sebo. Esta mistura percorreu o trocador de calor em direção ao reator contínuo, recebeu mais calor proveniente da chama de gás. Em seguida, a mistura sai do reator contínuo e retorna ao trocador de calor pela parte mais interna deste onde o transfere calor pelas paredes internas para a mistura que é bombeada pela entrada.

Após a hidrólise, a glicerina deve ser removida e os ácidos graxos gerados submetidos à etapa de esterificação.

A etapa de esterificação consiste em reagir o ácido graxo com o alcoóxido formado pelo álcool de cadeia curta (etílico) e catalisador heterogêneo (nesta pesquisa foi realizada por carbonato de cálcio e a ferrita de níquel, separadamente), nas proporções de 1%, em relação à massa da gordura. Após a mistura, o material é bombeado com o mesmo sistema para o reator e a chama regulada para que a mistura atinja 200 °C na saída do reator e o fluxo regulado para reter a mistura por 120 minutos.

Após esta etapa, o material é separado em duas fases, sendo que, a fase menos densa (biodiesel) é purificada. Efetua-se a filtração a vácuo, retirando os resíduos de catalisador ainda existentes. O produto final é identificado e submetido às devidas caracterizações físico químicas. Este método foi adaptado a partir da metodologia de ENCARNAÇÃO (2008).

Na tentativa de efetuar o processo da hidrólise, no reator a pressão subia gradativamente devido ao calor fornecido pela chama, o qual ocasionou o rompimento da tubulação de entrada, inviabilizando o processo. Outras tentativas de operação do sistema foram testadas com mangueiras diferentes, mas sem sucesso, por isso o craqueamento catalítico foi proposto como uma alternativa de síntese do biodiesel para aproveitamento do reator.

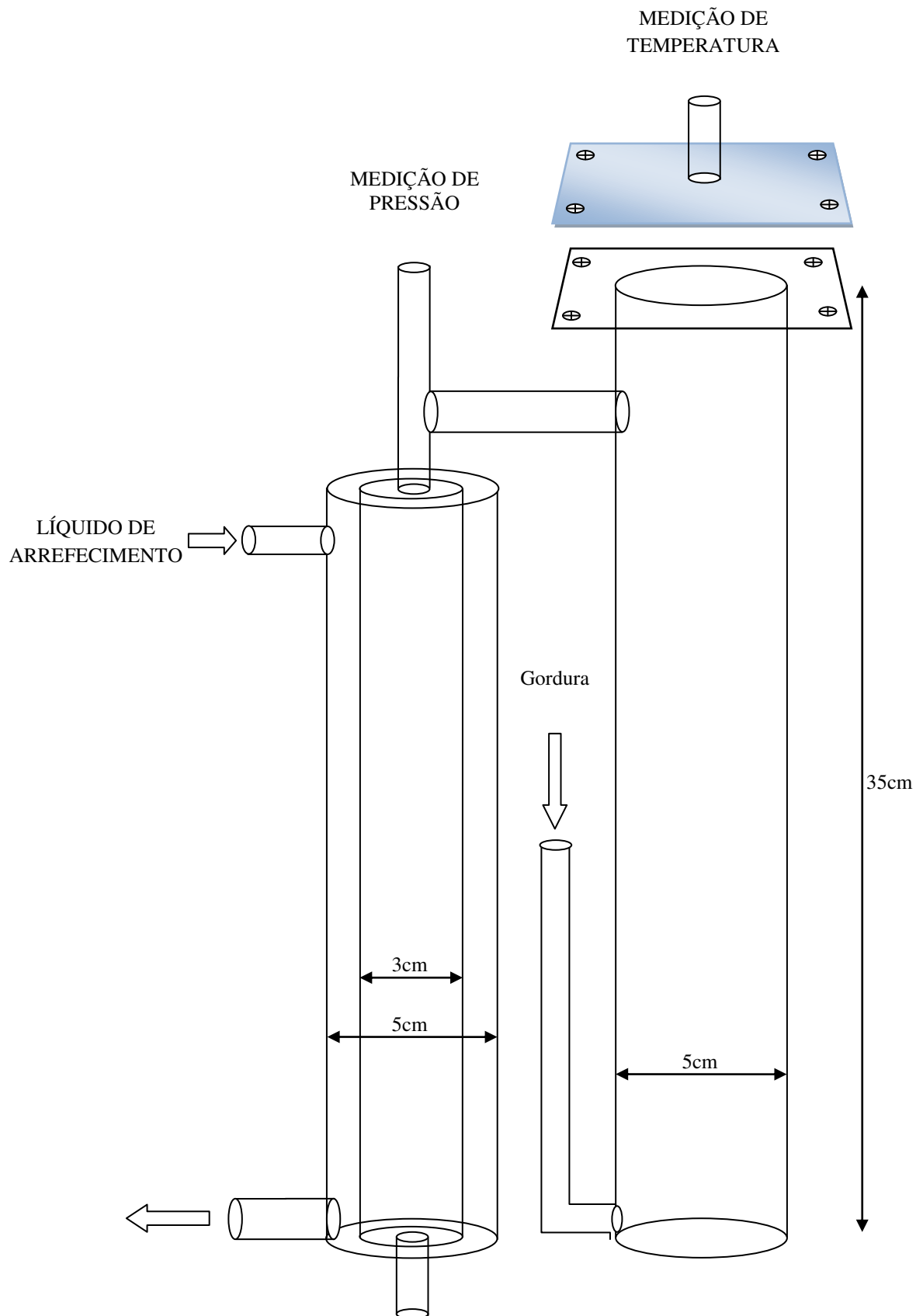
4.4.2 Craqueamento Catalítico

A gordura extraída do sebo foi submetida ao tratamento térmico sem adição de água e em presença de catalisador. O trocador de calor teve sua saída separada da entrada do reator para injeção direta da matéria graxa, Figura 4.6. Foram pesadas 100g de gordura (sebo) a 70 °C, misturados a 10g de carbonato de cálcio (catalisador heterogêneo), e em seguida, esta mistura foi injetada através de um balão com torneira, sob fluxo controlado, para o reator contínuo, o aquecido por bico de Bunsen é acionado, a pressão é a ambiente.

Quando a gordura entrou em ebulição, os vapores foram condensados no trocador de calor e coletados. A temperatura subiu gradativamente até valores superiores a 600 °C (escala máxima do termômetro, não sendo possível medi-la). Adicionou-se água destilada na amostra coletada, que foi posta para decantar por 2 horas. Em seguida, o bio-óleo foi retirado para ser caracterizado.

O mesmo procedimento foi realizado utilizando o catalisador heterogêneo, ferrita de níquel. As quantidades de gordura e catalisador foram de 90g e 9g, respectivamente.

Figura 4.6 Esquemática do sistema com saída separada entre o trocador de calor e o reator contínuo



4.5 PARÂMETROS FÍSICO QUÍMICOS

4.5.1 Matéria Graxa

As amostras de sebo in natura e os ácidos graxos após hidrólise foram caracterizados por parâmetros físico-químicos em três repetições, de acordo com as normas da AOCS (American Oil Chemists Society), a respeito do parâmetro do índice de acidez (método descrito em EN 14448 ou ASTM D-4052) e da massa específica a 32 °C.

4.5.2 Biocombustível

Para o produto obtido, bio-óleo, adotaram-se os parâmetros técnicos estabelecidos pela RESOLUÇÃO ANP Nº 45, 25.8.2014 – DOU 26.8.2014, que atualmente determina os padrões de qualidade nacional para o produto, tendo como referência American Society of Testing and Materials (ASTM) e Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT). Efetuaram-se os parâmetros para índice de acidez e massa específica.

4.6 PERFIL TÉRMICO

Utilizaram-se os seguintes métodos termoanalíticos TG/DTG e DSC. O equipamento adotado foi do modelo SDT Q600 Simultaneous TGA/DSC da marca TA Instruments, com ensaios simultâneos de TG e DSC. Foram utilizadas massas de cerca de 10 mg, postas em cadinho de alumina, para cada amostras, partindo da temperatura ambiente até 700 °C, com razão de aquecimento de 10 °C/min em atmosfera dinâmica de N₂ em fluxo de 50 mL/min.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA PRIMA – SEBO

O índice de acidez está relacionado à quantidade de ácidos graxos livres. O processo de hidrólise busca aumentar essa quantidade para que esses ácidos livres reajam com o alcóxido na fase de esterificação. A Tabela 5.1 ilustra os dados experimentais referentes à determinação do índice de acidez das amostras de sebo bruto e após passar por dois processos de extração e serem hidrolisados, a saber: em chapa (Grill) e autoclave.

Tabela 5.1 Resultado do índice de acidez de amostras antes e após hidrólise

AMOSTRAS	INDICE DE ACIDEZ INICIAL (mgKOH/g)	INDICE DE ACIDEZ APÓS HIDRÓLISE (mgKOH/g)
SEBO BRUTO	0,08415	-
	0,08415	-
	0,08415	-
	Média	0,08415
SEBO AUTOCLAVE (extração + hidrólise direta)	-	0,08415
	-	0,08415
	-	0,1122
	Média	0,0935
SEBO CHAPA ELÉTRICA (GRILL)	-	0,08415
	-	0,1122
	-	0,1122
	Média	0,10285

Os dados expostos na Tabela 5.1 revelam que os valores para o índice de acidez no sebo bruto foram muito baixos, mesmo após a hidrólise, estes índices mudaram pouco. Moura (2008), determinou a acidez do sebo bovino obtendo um valor médio de 3,3 mg de KOH/g. No processo de hidroesterificação se deseja uma alta acidez para um bom rendimento na etapa de esterificação.

Comparando os processos obtidos em autoclave e chapa elétrica, pode ser constatado que o índice de acidez foi menor em autoclave do que em chapa elétrica, embora não seja tão significativo. Como o sebo bruto se apresenta em grumos presos em tecidos que resultam em material sólido, o processo de hidrólise do sebo em autoclave foi proposto como forma de

unir o processo de extração de gordura em chapa elétrica com a hidrólise propriamente dita, e assim, evitar o desperdício de energia no processo.

O processo na autoclave se mostrou insatisfatório, principalmente, pelo fato da temperatura necessária de no mínimo 260 °C, não ter sido atingida. Do mesmo modo o processo no reator contínuo não funcionou, neste houve rompimento das conexões como explicado em capítulo posterior.

No que concerne à massa específica (densidade) o sebo bruto apresentou valor de 0,858 g/mL. Este resultado foi muito próximo a 0,872g/mL obtido por Moraes (2008).

5.2 RENDIMENTO DA EXTRAÇÃO

A Tabela 5.2 expõe os resultados das pesagens para obtenção do rendimento de gordura do sebo bruto.

Tabela 5.2 Rendimento da Extração da Gordura a partir do Sebo bruto

IDENTIFICAÇÃO	PROCESSOS	
	Chapa	Autoclave
Peso do sebo bruto (kg):	3,84	1,50
Peso do sebo derretido (kg)	2,40	1,14
Peso do resíduo (kg)	1,43	0,36
Rendimento (%)	62,76	75,7

De acordo com os dados acima, pode inferir que a extração em autoclave foi mais significativa (75,7%). A comparação entre os dois métodos, foi proposto para se conhecer o mais viável, em termos de rendimento na extração dos ácidos graxos a partir do sebo bruto, com viés para produção de biodiesel com menos desperdício de energia. Sabe-se que a referida matéria prima possui em sua constituição, peles e tecidos, que resultam em material sólido, nos tendenciando a uma extração com temperatura elevada. Além disso, na etapa da hidrólise, a água a ser utilizada no método com a chapa elétrica, nos remete a um maior tempo sob aquecimento. No que concerne, a hidrólise do sebo bruto em autoclave, ou se injetando este num reator contínuo, o calor atua extraindo a gordura do interior dos tecidos e ao mesmo tempo hidrolisando os di e triacilglicerídeos, em menor tempo.

5.3 AVALIAÇÃO DO APARATO EXPERIMENTAL – SÍNTESE DO BIOCMBUSTIVEL

O reator contínuo elaborado para este experimento foi testado para síntese do biocombustível, biodiesel ou bio-óleo, utilizando como matéria prima a gordura extraída do sebo bruto obtido através do procedimento da chapa elétrica, visto que se supõe que este seja o processo mais acessível para associações, comunidades rurais ou pequenos produtores.

A princípio realizou-se a síntese para obtenção do biodiesel, foi adotado o método da reação de hidroesterificação, e após, avaliar o comportamento do sistema elaborado procedeu-se o estudo com o método do craqueamento térmico catalítico, obtendo o bio-óleo.

5.3.1 Método da Hidroesterificação

Inicialmente, a gordura de sebo extraída em chapa elétrica na fase anterior foi bombeada e misturada com água sob fluxo e aquecimento monitorado. No entanto, o sistema apresentou não conformidades. Um dos problemas foi à temperatura do sistema. Com o objetivo de se atingir 260 °C na saída do reator, o aquecimento por chama de bico de bunsen com GLP, mantido em fogo alto, promoveu a formação de vapor internamente, ocasionando retorno da mistura aquecida para a conexão com a bomba periférica. Logo, as conexões não suportaram a temperatura e a pressão (estabilizada em aproximadamente 3,0 bar) e, portanto, se romperam mesmo após uso de vários materiais, o que inviabilizou o desenvolvimento desta metodologia.

A literatura cita um processo em autoclave ou em reator tubular contínuo, no qual se utilizam pressões em torno de 100-7000 kPa (1 - 70 bar) e temperaturas de 100 a 360 °C, sendo necessário catalisadores como os óxidos de zinco e cálcio, quando a temperatura é inferior a 200 °C (SUAREZ *et. al.*, 2009). De modo que, outra tentativa foi realizada, aplicado a gordura com água e 10% de CaCO₃ como catalisador. As condições foram modificadas, tal como a pressão, que foi estabilizada em 2,0 bar, a vazão foi controlada e se esperou o aumento da temperatura em torno de aproximadamente 157 °C. Contudo, constatou-se mais um rompimento da conexão e o processo foi abandonado por medidas de segurança.

5.3.2 Craqueamento Catalítico

Para executar este método o reator contínuo, passou por uma pequena modificação (conforme Figura 4.6), com fins de quantificar o seu rendimento. Por sua vez, o tubo de

alimentação foi separado da saída do trocador de calor. A proporção de catalisador/gordura injetados no sistema foi de 1:10, respectivamente. Durante o desenvolvimento, observou-se aumento gradativo da temperatura até chegar a temperaturas superiores a 600 °C, em ambas as sínteses do bio-óleo. O sistema não apresentou problemas relacionados a rompimento de conexão. Sendo importante inferir que, seja utilizando o catalisador Carbonato de Cálcio na síntese do bio-óleo ou a Ferrita de Níquel, observou-se que em ambos os sistemas as temperaturas extrapolaram os resultados obtidos por Silva (2010), em sistema similar no qual obteve temperatura de 460°C.

Quanto ao rendimento das sínteses, utilizando o Carbonato de Cálcio como catalisador na produção do biocombustível, o rendimento atingiu 49,51%, enquanto que fazendo uso da Ferrita de Níquel, o rendimento foi de 32,22%. Confrontando estes resultados com a literatura, observa-se que estes assumem valores inferiores, visto que Silva (2010) cita rendimento de 76,49%. Tal parâmetro nos faz entender a necessidade de aprimoramento do reator, no sentido de aumentarmos a área da base para gerar maior fluxo de vapores ou diminuir a altura da saída de vapores com relação à base.

Tomando como parâmetro o experimento de Silva (2010), em que há o uso de um fluxo de nitrogênio de 40 mL.min⁻¹, com o intuito de promover o arrasto dos vapores em direção ao condensador, acredita-se que este procedimento tenha influenciado no rendimento. Infelizmente, este aparato experimental não pode ser adotado como comparação com o reator idealizado neste trabalho, devido à ausência de equipamentos para este fim. Mas, felizmente, como a aplicação proposta para o reator idealizado é que este seja desenvolvido de forma simples, seja robusto e de baixo custo para uso em locais com pouca infraestrutura, e mesmo obtendo rendimentos de 49,51% (adotando como catalisador o carbonato de cálcio) e 32,22% (Ferrita de níquel), acredita-se que seja satisfatório para ser operado pelo homem do campo, embora venha requerer mais aprimoramento e estudo.

5.4 CARACTERIZAÇÃO DO BIO-ÓLEO

O bio-óleo obtido por craqueamento com 10% de catalisador carbonato de cálcio, apresentou índice de acidez de 1,45 mgKOH/g, valor este, acima do limite determinados pela RESOLUÇÃO ANP N° 14, DE 11.5.2012, no qual institui valor de 0,50 mgKOH/g.

De acordo com relatos de Oliveira (2015), esta acidez incorporada ao produto pode ser explicada, pelo fato do craqueamento consistir da quebra das moléculas dos ácidos graxos no sebo, as quais promovem a formação de misturas complexas, compostas por hidrocarbonetos

insaturados, saturados, aromáticos, e principalmente, grupos funcionais oxigenados como os ácidos carboxílicos e cetonas que são indesejáveis ao biocombustível, tornando-o mais ácido, e levando a corrosão dos motores que o utilizam.

Silva (2010) aborda ainda que a quantidade de catalisador influencia o índice de acidez, seus resultados mostram índices de 3,14 e 0,58 mgKOH/g respectivamente, obtidos a partir do craqueamento do sebo utilizando 10 e 20% de Carbonato de Sódio. Considerando este contexto, espera-se que o aumento da quantidade de catalisador Carbonato de Cálcio, utilizado na síntese do bio-óleo, cause efeito semelhante.

Já o bio-óleo obtido por craqueamento com 10% de Ferrita de Níquel teve como resultado índice de acidez de 5,36 mgKOH/g, como esperado valor bastante elevado, quando comparado com o 10% de Carbonato de Cálcio.

Os valores correspondentes às massas específicas do bio-óleo a 32 °C obtidos com os catalisadores CaCO_3 e NiFe_2O_4 foram respectivamente de 0,846 e 0,828 g/mL.

A literatura científica se apresenta escassa sobre dados obtidos de craqueamento do sebo bovino com presença de catalisadores. Por outro lado, pode ser verificado que estudos com óleos vegetais com presença de catalisadores ácidos (Al_2O_3 , MCM-41), básicos (Na_2CO_3 , K_2CO_3), e metálicos (Zeolitas), e estes apontam valores de massas específicas (densidades) similares aos encontrados neste estudo, embora as realizações das medidas tenham sido efetuadas com outra fonte de matéria prima e em temperatura diferente de 32 °C (LHAMAS et al, 2014; JUNMING et.al, 2009).

Para tanto Silva e colaboradores (2015) em seu estudo a síntese e caracterização de biodiesel de sebo bovino e de sua mistura B10, pelo método da transesterificação, comenta que valores muito elevados de densidade implicam em maior dificuldade dos motores realizarem a queima dos combustíveis, fazendo com que a queima ocorra em temperaturas altas, o que pode refletir em um maior desgaste do motor.

5.5 PERFIL TÉRMICO

A Figura 5.1 (a e b) ilustram as curvas TG /DTG referente aos bio-óleos obtidos pelo método do craqueamento térmico, catalisado com a Ferrita de níquel e o carbonato de cálcio, respectivamente. Assim como a Tabela 5.3, são expressos os dados termogravimétricos das curvas TG/DTG supracitadas.

Figura 5.1 Curvas de TG/DTG, correspondente à amostra de bio-óleo catalisado com a (A) Ferrita de níquel e (B) Carbonato de Cálcio, pelo método do craqueamento térmico.

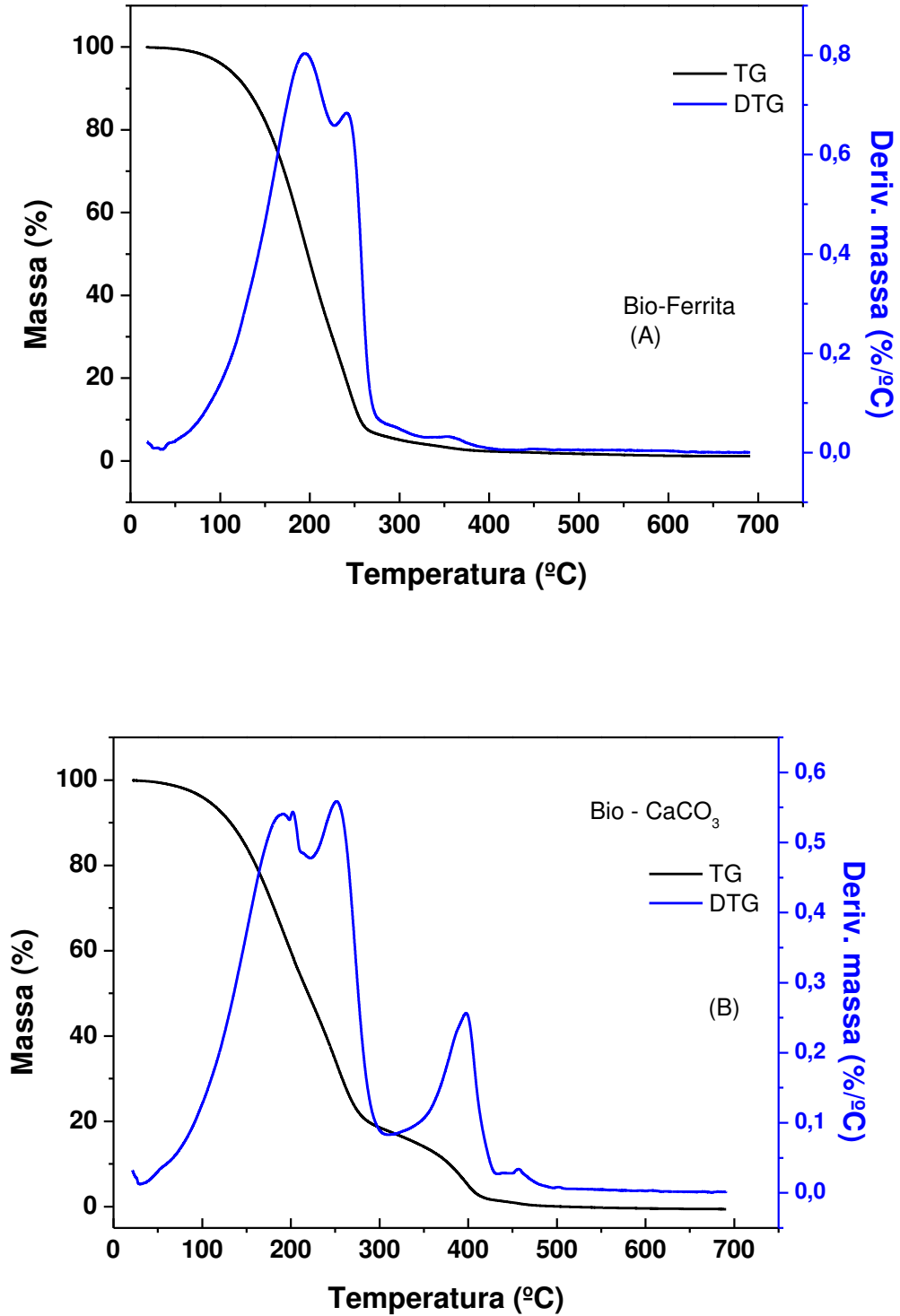


Tabela 5.3 Dados termogravimétricos extraídos das curvas TG/DTG das amostras de Bio-óleo catalisada pela Ferrita de níquel e pelo Carbonato de cálcio

Amostras	Eventos	T _{inicial} (°C)	T _{final} (°C)	T _{Pico} (°C)	Δ massa (%)
Bio-Ferrita	I	25	262	193	92,3
	II	262	393	352	7,7
Bio-CaCO ₃	I	27	280	252	79,7
	II	280	409,4	396	17,7
	III	409,4	483	456	2,6

A Figura 5.1a, do bio-óleo proveniente do sebo por craqueamento térmico catalisado do Ferrita de Níquel apresenta dois eventos de decomposição, acreditando-se que estes tais etapas são atribuídas à volatilização e/ou decomposição dos triacilglicerídeos, seguida da carbonização desses, respectivamente. A perda de massa registrada pela TG, no primeiro evento foi de 92,3% entre intervalo de 25 a 262 °C, confirmando o estágio de decomposição do bio-óleo. A DTG, por sua vez confirma este estágio, com perda máxima de massa em 262 °C.

O perfil térmico da curva TG/DTG, Figura 5.1b, referente ao bio-óleo catalisado com carbonato de cálcio revelou três eventos térmicos, acreditando-se que o primeiro e o segundo evento estejam associados à volatilização e/ou decomposição dos ácidos graxos, e o terceiro a polimerização do resíduo ainda presente. Tal resíduo pode estar atribuído à presença de moléculas não quebradas de triacilglicerídeos do sebo de animais durante o processo de craqueamento. Com este catalisador, a síntese do bio-óleo obteve uma perda de massa de 79,7; 17,7 e 2,6 % respectivamente nos 1º, 2º e 3º evento.

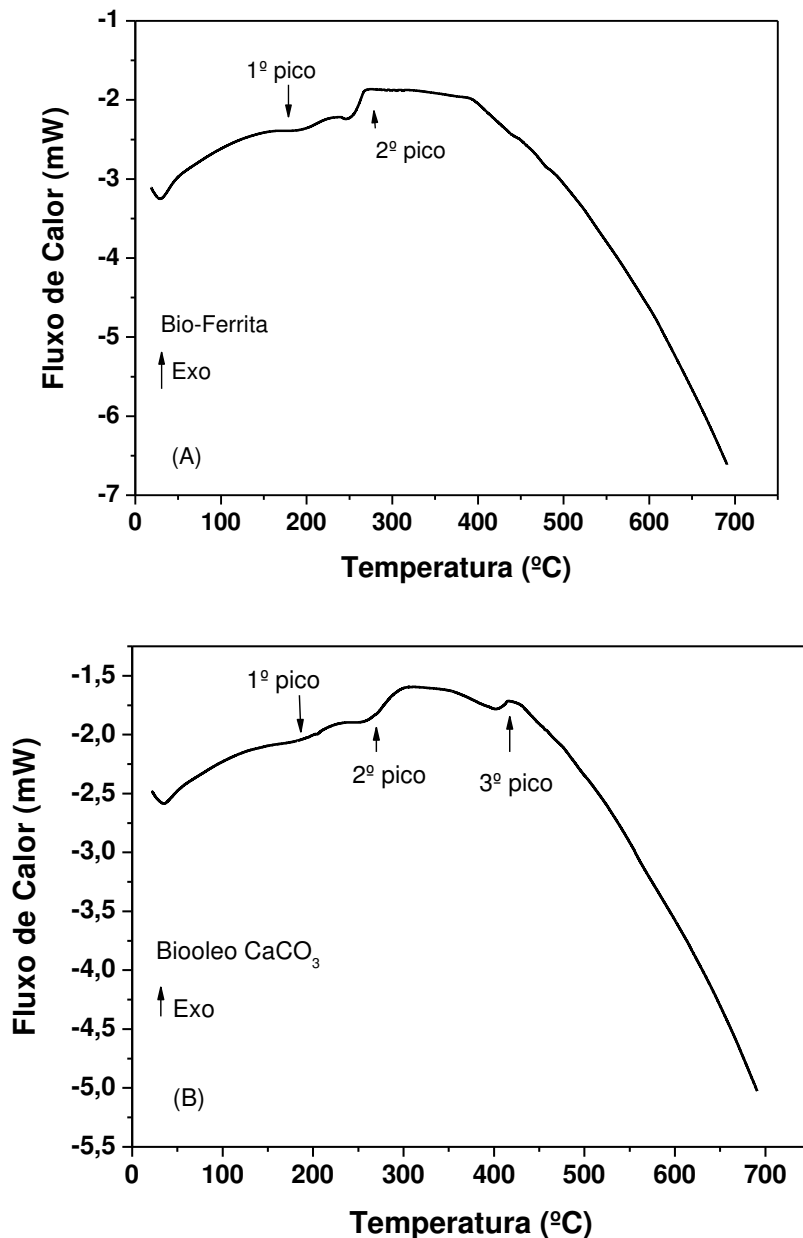
Diante do exposto, pode-se inferir que o craqueamento térmico do bio-óleo com o catalisador Ferrita de níquel (NiFe₂O₄) revelou ter obtido mais formação de monoacilglicerídeos em relação ao catalisador por carbonato de cálcio (CaCO₃). Tal fato pode ser corroborado pelo maior número de eventos ocorrido no bio-óleo catalisado com CaCO₃, acreditando-se que ocorreu várias quebras na molécula em mono, di e triacilglicerídeos.

Segundo Andrade (2014), o bio-óleo possui o mesmo comportamento térmico do biodiesel, possuindo maior temperatura de vaporização quando comparadas aos hidrocarbonetos presentes no diesel, o que também, pode ser explicado pela diferença de interações existentes entre hidrocarbonetos e entre ésteres. Revela ainda que, o biodiesel, não evapora completamente, restando cerca de 30 % da massa no final da análise. Acredita-se que a quantidade de oxigênios na cadeia, se decompõe antes de vaporizar, sendo polimerizada e

sofrendo praticamente uma pirólise. Isso faz com que parte da massa da amostra não vaporize, provavelmente indicando uma carbonização da amostra antes de ocorrer a sua vaporização total, como acontece no caso do diesel.

As Curvas de DSC, conforme ilustrada na Figura 5.2 (a e b), nos informa os tipos de reação ocorrida durante o aquecimento do produto em estudo, tal como exotérmica (liberação de calor) ou endotérmica (absorção de calor). Frequentemente, o DSC é capaz de nos fornecer a quantidade de calor envolvido.

Figura 5.2 Curvas de DSC, correspondente à amostra de biodiesel catalisado com a (A) Ferrita de níquel e (B) Carbonato de Cálcio, pelo método do craqueamento térmico.



A Curva DSC, Figura 5.2a, nos revela duas transições, sendo a primeira endotérmica com intervalo de temperatura entre 155 a 224 °C, e a segunda exotérmica, entre 248 a 288 °C. Essas transições podem ser atribuídas ao processo de decomposição e/ou volatilização, seguida da carbonização dos ácidos graxos (triacilglicerídeos) que compõem o bio-óleo do sebo. No que concerne, ao comportamento da curva DSC do bio-óleo obtido com CaCO₃, percebe-se três transições entálpicas, sendo duas endotérmicas (1º e 2º pico) e a 3º exotérmica. Os valores dos intervalos de temperaturas da 1ª, 2ª e 3ª transição ocorrem entre 129 – 226 °C, 226 – 295 °C e 336 – 415 °C, respectivamente.

6. CONCLUSÃO

A partir deste experimento podem obter as seguintes conclusões, a saber:

O reator contínuo experimental desenvolvido neste trabalho atinge parcialmente o objetivo quando se mostra ser robusto e de baixo custo, uma vez que, este foi elaborado a partir de materiais de fácil acesso no mercado comercial (tubos de aço inox 316). No entanto, necessita ser aprimorado, em virtude de não ter sido possível o seu desenvolvimento com o método de hidroesterificação, pois as conexões comerciais adotadas não suportaram a temperatura e pressão envolvida durante o processo, se rompendo antes de se atingir a temperatura esperada de 260 °C.

Neste sentido, este fora modificado separando a saída do trocador de calor com a entrada do reator para injeção direta da matéria graxa, então, o reator foi testado com o método do craqueamento catalítico, adotando como matéria prima o sebo de animais. As condições de operação para a produção do biocombustível, chamado de bio-óleo, mostrou-se mais satisfatória em relação ao método anterior, visto que se conseguiu um rendimento de até 49,51%.

A extração dos ácidos graxos a partir do sebo de animais foi avaliada por duas técnicas em chapa elétrica e em autoclave, sendo esta ultima melhor em termos de maior rendimento e de acidez de ácidos graxos menor, porém o processo em chapa elétrica se mostra mais simples e mais acessível para pequenas comunidades ou produtores rurais.

A obtenção dos bio-óleos obtidos a partir do craqueamento térmico catalítico com diferentes catalisadores apontaram características visuais semelhantes ao diesel de petróleo massa específica dentro dos limites especificados da ANP. Por sua vez, o índice de acidez revelou ser mais elevado para o bio-óleo craqueado termicamente com a ferrita de níquel do que com o carbonato de cálcio, embora, o rendimento da obtenção do bio-óleo com o carbonato de cálcio tenha sido melhor em relação à ferrita de níquel. Porém ambos os valores dos rendimentos das reações dos bio-óleos obtidos foram baixos. Já o perfil térmico mostra que a ferrita de níquel apresentou duas etapas de decomposição, acreditando-se 92,3% de perda de massa seja dos monoacilglicerídeos.

No que concerne ao perfil térmico, acredita-se que o craqueamento térmico do bio-óleo com o catalisador ferrita de níquel (NiFe_2O_4) tenha sido melhor, visto que apresentou mais formação de ácidos graxos livres, monoacilglicerídeos em relação ao catalisador por carbonato de cálcio (CaCO_3).

7. TRABALHOS FUTUROS

Para trabalhos posteriores pode ser proposta a confecção de um reator conectado diretamente a uma bomba de alta pressão por conexão metálica ou um moinho injetor, para o caso de usar o sebo bruto como matéria prima no processo de hidroesterificação.

Quando se usa o reator para craqueamento, melhorias podem ser propostas como, por exemplo, aumento da área da base e/ou redução da coluna onde os vapores são coletados, com fins de elevar o rendimento.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDRADE, R. D. A. **Aplicação de análises térmicas na identificação constituintes químicos em blendas de diesel/biodiesel e bio-óleo/óleo de soja**. Tese. 2014. 101p. Universidade de Brasília, Brasília – DF.

ANP. **RESOLUÇÃO ANP Nº 45, DE 25.8.2014 - DOU 26.8.2014, DE 11.5.2012 - DOU 18.5.2012**. Disponível no site: <http://www.anp.gov.br>. Acessado em 11/08/2015.

____. **Boletim Mensal do Biodiesel** - Junho de 2015. Disponível em: <http://www.anp.gov.br>. Acesso em: 05 Jul. 2015.

APROBIO. **O USO DO SEBO ANIMAL E A PRODUÇÃO DE BIODIESEL**. 2015. Disponível em: <http://www.aprobio.com.br/midia.html#sebo09>.

BRASIL. Lei n. 12.305, de 2 de agosto de 2010. **Política Nacional de Resíduos Sólidos**. 2. ed. – Brasília : Câmara dos Deputados.

BUENO, C. R. F.; FREITAS, S. M.; NACHILUK, K. Produção e aplicações do sebo bovino. **TD-IEA** n.32, 02, 2012. Disponível em: <HTTP://www.ftp://ftp.sp.gov.br/ftpica/td/TD-32-2012.pdf>. Acessado e 29/04/2014.

CORTEZ, L A B.; LORA, E E S.; GÓMEZ, E O. **Biomassa para energia**. Campinas, SP: Editora da Unicamp, 2008. Disponível em: www.inovacao.unicamp.br/report/inte-biomassa_energia070814.pdf. Acesso em: 05 ago. 2013.

COUTO, L; MÜLLER, M D.; DE SILVA JÚNIOR, A G.; CONDE, L J. N. Produção de Pellets de Madeira – O Caso da Bio-Energy no Espírito Santo. **Revista Biomassa & Energia**, Viçosa, Minas Gerais, v. 1, n. 1, 2004. Disponível em: <http://www.renabio.org.br/005-B&E-v1-n1-2004-45-52.pdf>. Acesso em 28/07/2013.

CUNHA, A. L. O gerenciamento dos resíduos sólidos visto como equilíbrio social, ambiental e financeiro. **Techoje uma revista de opinião**. Online. Artigo 119. 2015. Disponível em: <http://www.techoje.com.br/site/techoje/categoria/artigos/7>. Acessado em 14/07/2015.

D'AGOSTO, M. A.; SILVA, M. A. V. da; OLIVEIRA, C. M. de; FRANCA, L. S.; MARQUES, L. G. C.; MURTA, A. L. S.; FREITAS, M. A. V. de. Evaluating the potential of the use of biodiesel for power generation in Brazil. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.43, p. 807-817, 2015.

DEMAJORIVIC, J. Da política tradicional de tratamento do lixo à política de gestão de resíduos sólidos: as novas prioridades. **Revista de Adm. De Empresas**, v. 35, n 3, p. 88-93, 1995. São Paulo-SP.

ENCARNAÇÃO, A. P. G. **Geração de Biodiesel pelos Processos de Transesterificação e Hidroesterificação, uma Avaliação Econômica**. Dissertação. Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, Escola de Química - EQ, Rio de Janeiro, 2008.

FEISTEL, J. C. Tratamento e destinação de resíduos e efluentes de matadouros e abatedouros. 2011. 37p. Universidade Federal de Goiás, Goiânia – GO, 2011.

FUJINO, J.; MORITA, A.; MATSUOKA, Y.; SAWAYAMA, S. Vision for utilization of livestock residue as bioenergy resource in Japan. **Biomass and Bioenergy** v. 29, p. 367–374, 2005.

GONÇALVES, J. A. **Esterificação de Compostos Modelos sobre Ácido Nióbbico para Produção de Biodiesel**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2007.

GUPTA, A.; VERMA, J. P. Sustainable bio-ethanol production from agro-residues: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews** v. 41, p. 550–567, 2015.

HILOIDHARI, M.; DAS, D; BARUAH, D.C. Bioenergy potential from crop residue biomass in India. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 32, p. 504-512, 2014.

JESUS, A. A. de. **Síntese de biodiesel em meio contínuo pressurizado empregando hidrotalcitas como catalisadores heterogêneos**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processo), Universidade Tiradentes, 2010. Aracaju, 2010.

JUNMING, X.; JIANCHUN, J.; YANJU, L.; JIE, C. Líquid hydrocarbon fuels obtained by the pyrolysis of soybean oil. **Bioresource Technology**. v.100, p.4867-4870, 2009.

KWON, E. E.; JEON, E-C.; YI, H.; KIM, S. Transforming duck tallow into biodiesel via noncatalytic transesterification. **Applied Energy** v.116, n.1, p. 20–25, 2014.

LEITE, L.G.T. **Desenvolvimento sustentável ambiental: parceria públicoprivada alternativa na gestão de resíduos sólidos urbanos**. 2011. 139 p. Dissertação. Universidade de Marília, Marília-SP, 2011.

LEVY, G. A. **Inserção de sebo bovino na indústria brasileira do biodiesel: análise sob a ótica da Economia dos Custos de Transação e da Teoria dos Custos de Mensuração**. Dissertação. 2011. Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz Universidade de São

Paulo, Piracicaba. Disponível em: <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/11/11132/tde-07022012-085502>. Acesso em 19 de Agosto de 2015.

LIMA, L. L. **Produção de biodiesel a partir de hidroesterificação dos óleos de mamona e soja**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico. 2007

LHAMAS, D. E. L.; SANTOS, M. C.; ABREU, D. H. S.; DIAS, K. S.; LIMA, E. R. L.; OLIVEIRA, F. T. S. B.; MACHADO, N. T.; BORGES, L. E. P. Craqueamento termocatalítico do óleo de palma bruto em escala piloto utilizando o catalisador carbonato de cálcio. p. 7091-7098. In: **Anais do XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química - COBEQ 2014 [= Blucher Chemical Engineering Proceedings, v.1, n.2]**. São Paulo: Blucher, 2015. ISSN 2359-1757, DOI 10.5151/chemeng-cobeq2014-0425-25535-174716.

MAO, C; FENG, Y.; WANG, X.; REN, G. Review on research achievements of biogas from anaerobic digestion. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 45, p. 540-555, 2015.

MORAES, M. S. A. Biodiesel de sebo: Avaliação de Propriedades e testes de consumo em motor a diesel. Dissertação. 2008. 118f. Instituto de Química, UFRGS, Porto Alegre-RS.

MORAIS, M R.; SEYE, O; FREITAS, K T; RODRIGUES, M; DOS E. C.S.; SOUZA, R. C. R.. **Obtenção de briquetes de carvão vegetal de cascas de arroz utilizando baixa pressão de compactação**. 6º Encontro de Energia no Meio Rural, 2006, Campinas (SP, Brazil) [online]. 2006. Disponível em: www.proceedings.scielo.br/scielo.php?pid=MSC0000000022006000200019&script=sci_arttext. Acesso em 28/07/2013.

MOSET, V.; XAVIER, C. A. N.; MOLLER, H. B. Optimization of methane yield by using straw briquettes- influence of additives and mold size. **Industrial Crops and Products**, v.74, p.925–932, 2015.

MOURA, K. R. M. Otimização do processo de Produção de biodiesel metílico do sebo bovino aplicado um deliamento composto central rotacional (DCCR) e a avaliação da estabilidade térmica. Tese de Doutorado. Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa-PB, 2008.

NI, J.; MEUNIER, F. C.; Esterification of free fatty acids in sunflower oil over solid acid catalysts using batch and fixed bed-reactors. **Applied Catalysis A: General**, v. 333, p. 122-130, 2007.

OLIVEIRA, L. E. de. **Avaliação dos parâmetros térmicos e calorimétricas das matérias primas lipídicas e dos respectivos biodieseis produzidos**. Tese. 2015. 212f. Programa de Pós Graduação em Biotecnologia Industrial na Area de Conversão de Biomassa. Universidade de São Paulo, Lorena – SP.

OLIVEIRA, F. C. C.; SUAREZ, P. A. Z.; SANTOS, W. L. P. dos. Biodiesel: Possibilidades e Desafios. **Química Nova na Escola**. n. 28, 2008.

OWAMAH, H. I.; DAHUNSI, S. O.; ORANUSI, U.S.; ALFA, M.I. Fertilizer and sanitary quality of digestate biofertilizer from the co-digestion of food waste and human excreta. **Waste Management**, v 34, n 4, p. 747–752, 2014.

PLANO NACIONAL DE AGROENERGIA 2006 – 2011, 2ª edição. Disponível em: http://www.agricultura.gov.br/arq_editor/file/Ministerio/planos%20e%20programas/PLANO%20NACIONAL%20DE%20AGROENERGIA.pdf. Acesso em ago de 2015.

REPORTEBRASIL, **Caderno temático “Biodiesel, 10 anos: os desafios da inclusão social e produtiva”**. 2014. Disponível em: [WWW.http://reporterbrasil.org.br/wp-content/uploads/2015/02/22.-CartilhaBiodiesel_verseofinal WEB.pdf](http://reporterbrasil.org.br/wp-content/uploads/2015/02/22.-CartilhaBiodiesel_verseofinal_WEB.pdf). Acessado em Ago de 2015.

RIBEIRO, M. F. dos S.; RAIHE, A. P. Potentialities of energy generation from waste and feedstock produced by the agricultural sector in Brazil: The case of the State of Paraná. **Energy Policy** v. 60, p. 208-216, 2013.

SILVA, R. M.. **Craqueamento Termocatalítico de Óleos Vegetais e Gorduras**. Tese de doutorado, Instituto Militar de Engenharia. Rio de Janeiro, 2010. Disponível em: http://www.dominiopublico.gov.br/pesquisa/DetalheObraForm.do?select_action=&co_obra=192352. Acesso em: 05 ago. 2013.

SILVA, A. A. de L.; SANTOS, A. G. D.; SOUZA, L. D.; CALDEIRA, V. P. da S.; JUNIOR, G. E. L.; ARAÚJO, A. S. Síntese e Caracterização de Biodiesel de Sebo Bovino e de sua Mistura B10. **Orbital: The Electronic Journal of Chemistry**, v. 7, n. 1, January-March, 2015.

SOUZA, S N. M de; PEREIRA, W C; PAVAN, A A. **Custo da eletricidade gerada em conjunto motor gerador utilizando biogás da suinocultura**. 5º Encontro de Energia no Meio Rural, 2004, Campinas (SP) [online]. 2004. Disponível em: http://www.proceedings.scielo.br/scielo.php?pid=MSC0000000022004000100042&script=sci_arttext. Acesso em 29/07/2013.

SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R. Transformação de Triglicerídeos em Combustíveis, Materiais Poliméricos e Insumos Químicos: Algumas Aplicações da Catálise na Oleoquímica. **Química Nova**, v. 30, no. 3, p. 667-676, 2007

SUAREZ , P. A. Z.; SANTOS, A. L. F.; RODRIGUES, J. P.; ALVES, M. B. Biocombustíveis a partir de óleos e gorduras: desafios tecnológicos para viabilizá-los.

Instituto de Química, Universidade de Brasília, CP 4478, 70910-970 Brasília – DF, Brasil.
Química Nova, v. 32, no. 3, p. 768-775, 2009

TAYLOR, R.; KRISHNA, R. Review - Modelling Reactive Distillation. **Chemical Engineering Science**, v. 55, n. 22, p. 5183-5229, 2000.