



**UNIVERSIDADE DA INTEGRAÇÃO INTERNACIONAL DA LUSOFONIA
AFRO-BRASILEIRA
INSTITUTO DE ENGENHARIA E DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL
CURSO DE ENGENHARIA DE ENERGIAS**

FELIPE ARAÚJO BARBOSA

**AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE OXIDATIVA DO BIODIESEL OBTIDO A
PARTIR DE ÓLEO RESIDUAL**

ACARAPE - CE

2017

FELIPE ARAÚJO BARBOSA

**AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE OXIDATIVA DO BIODIESEL OBTIDO A
PARTIR DE ÓLEO RESIDUAL**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao Curso de Engenharia de
Energias da UNILAB como parte dos
requisitos para obtenção do título de
Bacharel em Engenharia de Energias.

Orientador (a): Prof.^a Dra. Artemis
Pessoa Guimarães (UNILAB).

Co-Orientador (a): Prof.^a Dra. Maria
Alexsandra de Sousa Rios (UFC).

ACARAPE – CE

2017

**Universidade da Integração Internacional da Lusofonia Afro- Brasileira
Sistema de Bibliotecas da UNILAB (Sibiuni)
Biblioteca Setorial Campus Liberdade - BSCL
Catalogação na fonte**

Bibliotecário: Gleydson Rodrigues Santos – CRB-3 / 1219

B197a Barbosa, Felipe Araújo.

Avaliação da estabilidade oxidativa do biodiesel obtido a partir de óleo residual. / Felipe Araújo Barbosa. – Acarape, 2017.

54 f.; 30 cm.

Monografia apresentada do Curso de Engenharia de Energias do Instituto de Engenharia e Desenvolvimento Sustentável (IEDS) da Universidade da Integração Internacional da Lusofonia Afro-Brasileira – Unilab.

Orientador: Profa. Dra. Artemis Pessoa Guimarães (Unilab).
Coorientadora: Profa. Dra. Maria Alexandra de Sousa Rios (UFC).

Inclui figuras, tabelas e referências.

1. Biodiesel. 2. Óleo residual I. Título.

CDD 665.5384

FELIPE ARAÚJO BARBOSA

**AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE OXIDATIVA DO BIODIESEL OBTIDO A
PARTIR DE ÓLEO RESIDUAL**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao Curso de Engenharia de
Energias da UNILAB como parte dos
requisitos para obtenção do título de
Bacharel em Engenharia de Energias.

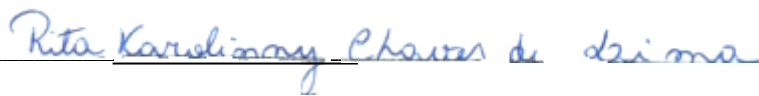
Aprovado em: 28 / 07 / 2017.

BANCA EXAMINADORA



Prof.^a Dra. Artemis Pessoa Guimarães (IEDS/UNILAB)

Presidente da Banca Examinadora



Prof.^a Dra. Rita Karolinny Chaves de Lima (IEDS/UNILAB)

Membro da Banca Examinadora



Prof.^a Dra. Rosana Maria Alves Saboya (UFC/Sobral)

Membro da Banca Examinadora

AGRADECIMENTOS

Acima de tudo, a Deus por ter me dado força e saúde para superar os desafios.

Aos meus pais, Maria Lúcia Alves de Araújo Barbosa e Geraldo Rocha Barbosa pelo amor, incentivo e apoio incondicional.

Agradeço a minha irmã, pelo companheirismo e experiência a mim repassados.

A esta Universidade, seu corpo docente, direção e administração pela oportunidade e confiança a mim concedidos.

Agradeço a todos os professores por me proporcionar o conhecimento não apenas racional, mas a manifestação do caráter e afetividade da educação no processo de formação profissional.

A minha orientadora Artemis Pessoa Guimarães e co-orientadora Maria Alexandra de Sousa Rios os meus eternos agradecimentos pelo suporte e empenho dedicados à elaboração deste trabalho.

Meus agradecimentos aos amigos André Luiz, Bruno Alves, Caio Kerson, Lucas Alves, Isaquiel Ramos, Isabela de Oliveira, Jeferson Justa, Charles Alves, Maise Soares companheiros de trabalhos e irmãos na amizade que fizeram parte da minha formação e que vão continuar presentes em minha vida com certeza. Em especial a minha companheira de laboratório Katerine Moreira pela imensa ajuda e carinho prestados.

As minhas amigas, Cecília Araújo, Talitha Leal, Giselle Costa e Vanessa Lima que nos momentos de minha ausência dedicados ao estudo superior foram compreensivas e pacientes.

Ao LARBIO (Laboratório de Referências em Biocombustíveis) do NUTEC (Fundação Núcleo de Tecnologia Industrial do Ceará), na pessoa do coordenador Jackson Malveira que deram o suporte necessário para a realização das atividades e análises de laboratório.

A Rosali e Erick, técnicos de laboratório pela dedicação e paciência a mim prestados.

Ao Núcleo de Pesquisas em Lubrificantes Prof^o Icaro de Sousa Moreira (NPL) na pessoa da professora Rosana Saboya, pelas análises cromatográficas.

A todos que direta ou indiretamente fizeram parte da minha formação, o meu muito obrigado.

RESUMO

O biodiesel é um biocombustível de origem renovável que pode ser obtido por diversas oleaginosas. Sua produção utilizando óleos residuais de fritura como matéria-prima vem sendo bastante investigada, uma vez que, é um resíduo que pode ser reutilizado trazendo benefícios econômicos e ambientais. No entanto sua utilização ainda possui alguns entraves, e atualmente um dos obstáculos enfrentados está relacionado ao seu armazenamento, que quando exposto ao ambiente torna-se muito suscetível a oxidação. Dessa forma faz-se necessário o uso de aditivos antioxidantes que retardem as reações indesejáveis de oxidação. Assim, o presente trabalho tem como objetivo avaliar o óleo residual de fritura como matéria-prima para a produção de biodiesel, assim como caracterizá-lo e testar sua estabilidade oxidativa com a adição dos antioxidantes BHT, Ionol e Cardonol hidrogenado. O óleo residual foi filtrado, caracterizado e em seguida submetido ao processo de transesterificação alcalina. O biodiesel obtido foi caracterizado e aditivado pelos antioxidantes BHT, Ionol e Cardonol hidrogenado na proporção 0,1% (m/m). Os resultados encontrados permitem concluir que os parâmetros índice de acidez e teor de saponificação se alteram com o decorrer do tempo e que só foi possível produzir biodiesel com taxas de conversão entre 70 % e 80 %. A acidez, umidade e estabilidade oxidativa do biodiesel ficaram em desconformidade com a norma reguladora ANP/45. Em contrapartida os demais parâmetros atenderam aos padrões estabelecidos pela norma. O Ionol foi o composto que apresentou melhores tempos de indução quando adicionado ao biodiesel. Seguido do BHT demonstraram ser agentes antioxidantes que prolongam o início das reações de oxidação. Já o Cardonol hidrogenado derivado da biomassa, reduziu a estabilidade oxidativa do biodiesel.

Palavras - chave: Antioxidantes. Biodiesel. Óleo residual.

ABSTRACT

Biodiesel is a renewable biofuel that can be obtained by various oilseeds. Its production using residual frying oils as raw material has been well investigated, since it is a residue that can be reused bringing economic and environmental benefits. However, this use still has some obstacles, and currently one of the faced obstacles is related to its storage, which when exposed to the environment becomes very susceptible to oxidation. In this way, it is necessary to use antioxidant additives that delay the undesirable oxidation reactions. Thus, the present study aims to evaluate the residual frying oil as a raw material for biodiesel production, as well as to characterize and test its oxidative stability with the addition of the antioxidants BHT, Ionol and hydrogenated Cardonol. The residual oil was filtered, characterized and then submitted to the alkaline transesterification process. The obtained biodiesel was characterized and addtivated with antioxidants BHT, Ionol and hydrogenated Cardonol in the proportion 0,1 % (m/m). The results allow to conclude that the parameters acidity index and saponification level change over the time and it was only possible to produce biodiesel with conversion rates between 70 % and 80 %. The acidity index, humidity and oxidative stability of the biodiesel were in disagreement with the regulatory norm ANP/51. In contrast, the other parameters met the standards established by the norm. Ionol was the compound that presented better induction times when added to biodiesel. Followed by BHT, they have demonstrated to be antioxidant agents that prolong the beginning of oxidation reactions. On the other hand, hydrogenated Cardonol, derived from biomass, reduced the oxidative stability of the biodiesel.

Keywords: Antioxidants. Biodiesel. Residual oil.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABIOVE	Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AGL	Ácidos Graxos Livres
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
BHT	Butylated Hydrxytoluene
CEN	<i>Comité Européen de Normalization</i>
CO	Monóxido de Carbono
CO ₂	Dióxido de Carbono
g	Gramas
HCl	Ácido clorídrico
HC	Hidrocarbonetos
H ₂ SO ₄	Ácido Sulfúrico
IA	Índice de Acidez
ISO	<i>International Organization Standardization</i>
Kg	Quilogramas
KOH	Hidróxido de Potássio
LARBIO	Laboratório em Referência em Biocombustíveis
MC	Massa de Catalisador
NaOH	Hidróxido de Sódio
NPL	Núcleo de Pesquisa em Lubrificantes
NUTEC	Fundação Núcleo de Tecnologias do Ceará
OGRs	Óleos e Gorduras Residuais
UFC	Universidade Federal do Ceará

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 – Evolução da produção de biodiesel (B100) – 2006/2015.	9
Figura 3.2 – Matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel (B100) – 2006/2015.	11
Figura 3.3 – Reação de transesterificação do triglicerídeo.	16
Figura 3.4. – Reação de esterificação.	17
Figura 4.5 – Filtração à vácuo do óleo residual.	23
Figura 4.6 – Índice de acidez.	24
Figura 4.7 – Transesterificação Alcalina do óleo residual.	25
Figura 4.8 – Solução catalisadora de metóxido de potássio.	26
Figura 4.9 – Decantação do biodiesel.	26
Figura 4.10. – Secagem do biodiesel.	27
Figura 4.11 – Saponificação do óleo residual.	28
Figura 4.12 – Amostras após a saponificação.	28
Figura 4.13 – Reação de transesterificação em maior escala.	29
Figura 4.14 – Etapa de separação das fases: (a) Decantação da glicerina; (b) Biodiesel; (c) Lavagem.	30
Figura 4.15. – Secagem do biodiesel (a) Início da secagem; (b) Decorridos 15 min da secagem; (c) Final da secagem.	30
Figura 4.16 – CG FID (VARIAN 450 GC).	31
Figura 4.17 – Densímetro digital (ANTON PAAR – DMA 4500).	32
Figura 4.18 – Viscosímetro manual (PETROTEST).	32
Figura 4.19 – Bomba calorimétrica.	33
Figura 4.20 – Equipamento utilizado na determinação da umidade (Karl Fischer).	34
Figura 4.21 – Refratômetro.	34
Figura 4.22 – Equipamento para determinação do ponto de fulgor.	35
Figura 4.23 – Equipamento RANCIMAT.	36
Figura 4.24 – Estabilidade oxidativa do biodiesel obtido com óleo residual.	42

Figura 4.25 – Estabilidade oxidativa do biodiesel adicionado de BHT, Ionol e Cardonol
hidrogenado. 43

LISTA DE TABELAS

Tabela 5.1 – Caracterização do óleo residual.	37
Tabela 5.2 – Teor de Acidez.....	37
Tabela 5.3 – Teor de Saponificação.	38
Tabela 5.4 – Conversão em ésteres metílicos (Transesterificação Alcalina).	39
Tabela 5.5 – Conversão em ésteres metílicos (Transesterificação com base no teor de saponificação).	39
Tabela 5.6 – Parâmetros de qualidade do Biodiesel obtido.....	41
Tabela 5.7 – Estabilidade Oxidativa dos compostos Ionol, BHT e Cardonol hidrogenado	42

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	6
2.	OBJETIVOS	8
2.1	Objetivo geral.....	8
2.2	Objetivos específicos	8
3.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	9
3.1	Biodiesel	9
3.2	Matéria-prima.....	11
3.2.1	<i>Óleos e gorduras vegetais</i>	<i>12</i>
3.2.2	<i>Óleos e gorduras animais.....</i>	<i>12</i>
3.2.3	<i>Óleos residuais de fritura</i>	<i>13</i>
3.3	Tecnologias para produção de biodiesel	14
3.3.1	<i>Reação de transesterificação.....</i>	<i>15</i>
3.3.2	<i>Reação de esterificação.....</i>	<i>16</i>
3.3.3	<i>Processo conjugado.....</i>	<i>17</i>
3.4	Pré-tratamento da matéria-prima.....	17
3.5	Estado da arte	18
3.6	Qualidade do biodiesel	19
3.6.1	<i>Índice de acidez</i>	<i>20</i>
3.6.2	<i>Teor de ésteres.....</i>	<i>20</i>
3.6.3	<i>Ponto de fulgor</i>	<i>20</i>
3.6.4	<i>Viscosidade.....</i>	<i>20</i>
3.6.5	<i>Massa específica.....</i>	<i>21</i>
3.6.6	<i>Estabilidade oxidativa</i>	<i>21</i>
3.6.7	<i>Teor de água.....</i>	<i>21</i>
4.	METODOLOGIA.....	23
4.1	Caracterização e pré-tratamento do óleo residual.....	23
4.1.1	<i>Filtragem</i>	<i>23</i>
4.1.2	<i>Índice de acidez</i>	<i>24</i>
4.2	Processo de transesterificação alcalina	25
4.3	Transesterificação alcalina com base no índice de saponificação	27
4.4	Caracterização do biodiesel	31
4.4.1	<i>Teor de éster</i>	<i>31</i>
4.4.2	<i>Massa específica à 20 °C.....</i>	<i>31</i>
4.4.3	<i>Viscosidade à 40 °C.....</i>	<i>32</i>
4.4.4	<i>Poder calorífico.....</i>	<i>33</i>
4.4.5	<i>Teor de umidade</i>	<i>33</i>
4.4.6	<i>Índice de acidez</i>	<i>34</i>
4.4.7	<i>Refração.....</i>	<i>34</i>
4.4.8	<i>Ponto de fulgor</i>	<i>35</i>
4.4.9	<i>Estabilidade oxidativa</i>	<i>35</i>
4.5	Estabilidade oxidativa do biodiesel com BHT, Ionol e Cardonol hidrogenado.....	36
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	37

5.1	Caracterização do óleo residual	37
5.1.1	<i>Teor de acidez.....</i>	37
5.1.2	<i>Teor de saponificação.....</i>	38
5.1.3	<i>Conversão de ésteres</i>	38
5.1.4	<i>Qualidade do biodiesel.....</i>	40
5.1.5	<i>Estabilidade oxidativa dos compostos Ionol, BHT e Cardonol hidrogenado</i>	42
6.	CONCLUSÃO.....	45
	REFERÊNCIAS	47
	APÊNDICES.....	53

1. INTRODUÇÃO

O uso da energia é algo que tornou-se essencial para o bem-estar da população, pois garante melhor qualidade de vida e traz benefícios sociais e tecnológicos. Esse fato tem resultado em uma grande demanda de energia visto que a população mundial cresce aceleradamente. Em paralelo ao crescimento populacional, há também um aumento no consumo dos combustíveis fósseis derivados do petróleo que é um recurso mineral finito, obtido por meio de uma cadeia produtiva agressiva ao meio ambiente e cuja queima dos produtos finais gera inúmeros poluentes. Desse modo, a busca por fontes alternativas de energia, mais limpas e renováveis tem aumentado nos últimos anos a fim de reduzir impactos ambientais e diversificar a matriz energética mundial (DIB, 2010; KNOTHE *et al.*, 2006).

Neste cenário a produção e uso de etanol e biodiesel tem se potencializado cada vez mais. De modo geral, a utilização desses biocombustíveis possibilita uma combustão mais limpa, sendo o biodiesel um combustível de origem renovável que vem alcançando papel relevante na matriz energética mundial além de ser um ótimo lubrificante que pode aumentar a vida útil do motor e ser misturado em proporções variáveis ao diesel de petróleo (FERNANDES, 2011).

Existem diversas matérias-primas que podem ser utilizadas na produção de biodiesel. Dentre elas, destacam-se os óleos vegetais, as gorduras animais e os óleos residuais, como o óleo de fritura. Cabe ressaltar, que a operacionalização desta última apresenta vantagens relevantes, no que diz respeito a sua disponibilidade e baixo custo. Fato esse que tornaria o biodiesel assim produzido ainda mais competitivo economicamente frente ao diesel de petróleo (CHRISTOFF, 2006).

Segundo Parente (2003), um levantamento primário de óleos residuais de fritura, suscetíveis de serem coletados, revela um potencial de oferta no país superior a 30 mil toneladas por ano.

A utilização de óleo de fritura usado como matéria-prima para a produção de biodiesel traria inúmeros benefícios para a sociedade, pois haveria diminuição de vários problemas relacionados ao seu descarte, sendo que, além destes benefícios, ainda teria a possibilidade de aumentar a produção e a utilização de biocombustível, como no caso o biodiesel, reduzindo a emissão de gases de efeito estufa, contribuindo com o meio ambiente (BARBOZA *et al.*, 2010).

Os altos índices de ácidos graxos insaturados presentes em óleos e gorduras residuais apresentam-se como uma barreira no processo de estocagem do biodiesel, pois favorecem o

processo de oxidação do mesmo, reduzindo sua qualidade no armazenamento. Porém, embora a instabilidade da armazenagem do biodiesel seja um problema, há aditivos que aumentam sua vida útil. Estes compostos conhecidos como antioxidantes podem ser de ocorrência natural ou sintética e tem a função de otimizar a estabilidade do produto final, retardando ou inibindo reações indesejáveis. (SANTOS et al., 2014; SILVA et al., 2008).

Neste contexto, justifica-se a importância do presente trabalho de se estudar a produção de biodiesel utilizando como matéria-prima o óleo residual de fritura, evitando seu descarte muitas vezes inadequado, assim como avaliar a ação antioxidante dos compostos BHT, ionol e cardonol hidrogenado no biodiesel buscando um melhoramento na instabilidade do mesmo em seu armazenamento.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

O objetivo geral deste trabalho foi a produção de biodiesel utilizando como matéria-prima o óleo residual de fritura pela reação de transesterificação alcalina e a avaliação da estabilidade oxidativa das amostras de biodiesel produzidas.

2.2 Objetivos específicos

- Caracterizar o óleo residual de fritura;
- Realizar o pré-tratamento do óleo residual de fritura;
- Testar diferentes metodologias na produção de biodiesel por transesterificação;
- Avaliar o índice de acidez entre as etapas de produção;
- Realizar testes de qualidade, conforme resolução da ANP N° 45 de 2014;
- Avaliar a estabilidade oxidativa do biodiesel produzido utilizando os compostos antioxidantes: BHT, Ionol e Cardanol hidrogenado.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Biodiesel

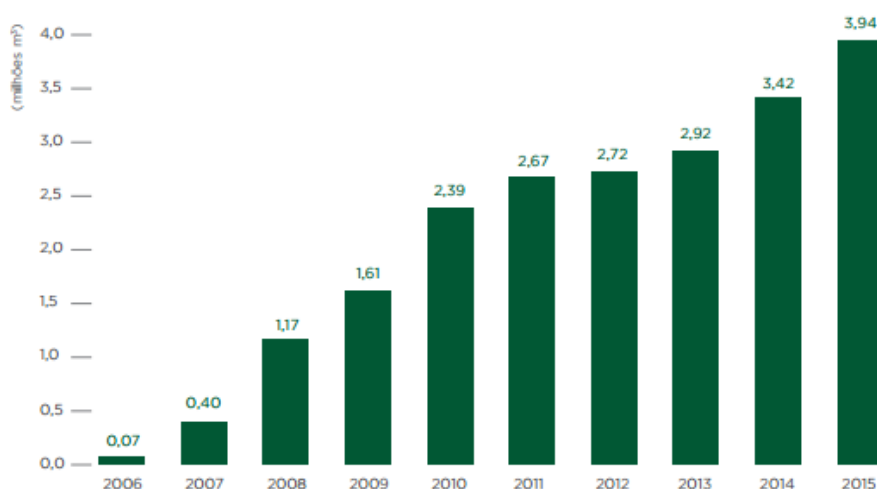
O biodiesel, de acordo com a lei 11.097, de 13 de janeiro de 2005 é considerado um combustível biodegradável derivado de fontes renováveis que ao ser empregado na substituição total ou parcial do diesel de petróleo em motores do ciclo Diesel pode oferecer vantagens socioambientais.

Quimicamente, o biodiesel é um éster monoalquílico de ácidos graxos derivados de lipídeos de ocorrência natural, que pode ser produzido, juntamente com a glicerina, pela reação de triacilgliceróis (ou triglicerídeos) com álcool, geralmente metanol ou etanol, na presença de um catalisador ácido ou básico (SCHUCHARDT et al., 1998; RAMOS, 1999; RAMOS et al., 2003).

Esse biocombustível pode ser produzido a partir de óleos vegetais, gorduras animais e óleos utilizados em fritura de alimentos (CRUZ, 2006). Compõe hoje, junto com o etanol, importante oferta para o segmento de biocombustíveis. São considerados biocombustíveis por serem derivados de biomassa renovável (matéria orgânica de origem vegetal ou animal que, que pode ser utilizada para a produção de energia), e emitirem menos gases poluentes.

Até o ano de 2015 de acordo com a ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis), a produção de biodiesel cresceu na indústria brasileira onde o processo foi realizado por mais de 60 usinas autorizadas pela ANP em território nacional. A seguir é ilustrado na Figura 3.1 a evolução da produção de biodiesel.

Figura 3.1 – Evolução da produção de biodiesel (B100) – 2006/2015



Fonte: Anuário estatístico ANP (2016).

Apesar do elevado crescimento até 2015, houve uma queda na produção e consumo de biodiesel no ano de 2016. Segundo a ANP, nos cinco primeiros meses de 2016, a produção nacional de biodiesel somou aproximadamente 1,6 bilhão de litros, o que corresponde a uma queda de 2,4 % em relação ao mesmo período de 2015. Fato este que pode estar relacionado com a crise econômica do país.

Ainda segundo a ANP e de acordo com dados da ABIOVE (Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais), a região Centro-Oeste respondeu por 44 % de todo o biodiesel fabricado, seguida das regiões Sul (38%) e Nordeste (8%). Outro fato importante de se destacar foi a retração na importação de diesel mineral no ano de 2016, quando a participação do diesel importado no total de diesel vendido no Brasil caiu de 16 % para 13 %, em relação a 2015.

O desenvolvimento de substitutos do diesel foi tentado com muito esforço desde algum tempo no início do Pró-álcool, como forma de reduzir ainda mais o consumo de petróleo e de manter o perfil de produção de derivados de acordo com a capacidade das refinarias do país. O processo fracassou por várias razões, entre elas os baixos preços do diesel na época, e as atividades cessaram. O governo voltou a se interessar pelo biodiesel quando sua produção e consumo passaram a crescer na Europa, também vislumbrou uma forma de fortalecer a agricultura familiar e assim melhorar a inclusão social, um problema muito sério no Brasil (DA SILVA, 2008).

Atualmente a lei 11.097 estabelece a obrigatoriedade da adição de uma porcentagem de biodiesel ao óleo diesel comercializado em qualquer parte do território brasileiro. Esse índice está na casa dos 7% e segundo o Ministério de Minas e Energia o índice de biodiesel no diesel passará dos atuais 7% para 8% até 2017; 9%, até 2018; e 10%, até 2019.

Como combustível proveniente de fontes renováveis, o biodiesel possui outras características que apresentam vantagem sobre os combustíveis de origem fóssil, tais como: ser potencialmente livre de enxofre e compostos aromáticos; apresentar alto número de cetano; teor médio de oxigênio; maior ponto de fulgor; menos emissão de partículas HC, CO e CO₂; caráter não tóxico e biodegradável. O dióxido de carbono produzido pela combustão é usado pela fotossíntese, minimizando o impacto da combustão do biodiesel no efeito estufa (FERRARI et al., 2005).

Outro aspecto importante que deve ser considerado é o custo do biodiesel, que está associado principalmente ao alto preço da matéria-prima, bem como a área geográfica, variabilidade na produção de culturas de época para época, custos ligados à tecnologia de conversão, dentre outros fatores. Entretanto, para minimizar este problema o biodiesel pode

ser produzido a partir de outras matérias-primas de menor custo, como por exemplo, o sebo de boi, o óleo residual, dentre outras (MACHADO, 2013).

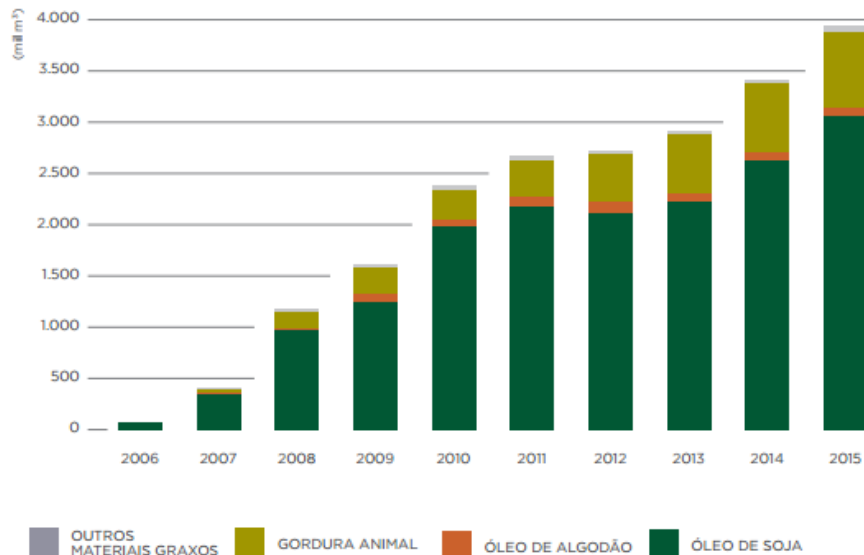
Quando comparado ao óleo diesel derivado de petróleo, o biodiesel pode reduzir em 78% as emissões de gás carbônico, considerando-se a reabsorção pelas plantas. Além disso, reduz em 90% as emissões de fumaça e praticamente elimina as emissões de óxido de enxofre. É importante frisar que o biodiesel pode ser usado em qualquer motor de ciclo diesel, com pouca ou nenhuma necessidade de adaptação (DIAS, 2007).

3.2 Matéria-prima

O biodiesel pode ser produzido a partir de várias oleaginosas. Destacam-se como principais fontes o dendê, o babaçu, a soja, o coco, o girassol, o algodão a colza e a mamona. É possível fazer mistura dos ésteres de várias origens na obtenção do biodiesel (COSTA; OLIVEIRA, 2006).

De acordo com o anuário estatístico da ANP de 2016, as matérias-primas que mais se destacaram na produção de biodiesel entre os anos de 2005 a 2016 foram o óleo de soja, o óleo de algodão e a gordura animal. Na Figura 3.2 são apresentados as matérias primas utilizadas na produção de biodiesel nos últimos anos.

Figura 3.2 – Matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel (B100) – 2006/2015



Fonte: Anuário estatístico ANP (2016).

3.2.1 Óleos e gorduras vegetais

Todos os óleos vegetais, enquadrados na categoria de óleos fixos ou triglicéridicos, podem ser transformados em biodiesel. Podem constituir matéria-prima para a produção de biodiesel, os óleos das seguintes espécies vegetais: grão de amendoim, polpa do dendê, amêndoa do coco de dendê, amêndoa do coco da praia, caroço de algodão, amêndoa do coco de babaçu, semente de girassol, baga de mamona, semente de colza, semente de maracujá, polpa de abacate, caroço de oiticica, semente de linhaça, semente de tomate, entre muitos outros vegetais em forma de sementes, amêndoas ou polpas (PARENTE, 2003).

Além desses diversos óleos, existe também as gorduras animais e o óleo residual proveniente dos processos de fritura doméstico, industrial e comercial que pode ser utilizado para essa produção.

Em virtude da grande diversidade de matéria-prima que existe nas diferentes regiões do Brasil, seria um desperdício produzir biodiesel empregando uma única matéria-prima. Na Europa usa-se, predominantemente, a colza (canola), por falta de alternativas, embora se fabrique biodiesel também com óleos residuais de fritura e resíduos gordurosos. No caso do Brasil, têm-se dezenas de alternativas, como demonstram experiências realizadas em diversos estados com mamona, dendê, soja, girassol, pinhão manso, babaçu, amendoim, pequi, etc (COSTA; OLIVEIRA, 2006).

3.2.2 Óleos e gorduras animais

As gorduras animais, por possuírem estrutura química semelhante à dos óleos vegetais fixos, também podem ser transformadas em biodiesel (PARENTE, 2003).

Exemplos de gorduras animais são sebo bovino, óleos de peixes, óleo de mocotó, banha de porco, gordura de galinha, entre outras matérias graxas de origem animal, e são obtidas em curtumes, frigoríficos e abatedouros de animais de médio e grande porte (RODRIGUES et al., 2005).

O Brasil possui o segundo maior rebanho de gado bovino do mundo, produzindo anualmente centenas de milhares de toneladas de sebo bovino (BRANDÃO et al., 2007).

A crescente expansão da produção de carne de frango no Brasil, e a necessidade de produtos de maior qualidade geram maior quantidade de resíduos de gorduras. Um estudo sobre a potencialidade da gordura de frango para a produção de biodiesel revelou que a contribuição da gordura abdominal e da pele do peito de frango é de 12 a 20% da necessidade de matéria prima para a mistura de 2% de biodiesel ao diesel mineral (RODRIGUES et al., 2005).

3.2.3 Óleos residuais de fritura

Os óleos residuais de fritura são resultado do processamento de alimentos em lanchonetes, cozinhas industriais, comerciais, domésticas e indústrias que processam frituras de produtos alimentícios. Um levantamento primário de óleos residuais de frituras, suscetíveis de serem coletados, revela um potencial de oferta no país superior a 30 mil toneladas por ano (PARENTE, 2003).

Estudos mostram a quantidade de óleo residual de fritura possíveis de serem coletados em algumas regiões e cidades Brasileiras. Estes óleos têm origem nos mais diversos estabelecimentos e na maioria das vezes não há uma preocupação com o descarte deste resíduo (PALM et al., 2012; RABELO, 2008; SERRÃO et al., 2016; VANUZA, 2010).

O processo de fritura é um processo complexo que ocorre há elevadas temperaturas conferindo características agradáveis aos alimentos, como por exemplo, cor, sabor e palatabilidade. Porém esse processo também é responsável pela ocorrência de reações de degradação que modificam a qualidade do produto final. Além das modificações citadas, existe ainda uma série de reações que ocorrem produzindo numerosos compostos de degradação. Produtos não voláteis de tal degradação que permanecem no óleo causam alterações em suas propriedades físicas e químicas (CORSINI et al., 2008).

As alterações mais comumente observadas são aumento da viscosidade, mudança no aspecto (cor), aumento da acidez, devido à formação de ácidos graxos livres, aumento da tendência do óleo em formar espuma, entre outros (COSTA NETO et al., 2000).

Importante no preparo de alimentos, as frituras são geradas diariamente e, assim, decorrente desses processos, são originadas grandes quantidades de resíduos do óleo de cozinha em residências e estabelecimentos alimentícios. No Brasil são descartados 9 bilhões de litros de óleo de cozinha por ano, mas apenas 2,5% de todo esse óleo de fritura é reciclado, ou seja, separado, coletado, filtrado e reinserido na cadeia produtiva para atender a diversos seguimentos da indústria (SANTOS, 2009).

Dessa forma, os óleos residuais provenientes dos mais diversos processos de fritura constituem uma alternativa para produção de biodiesel, permitindo a reutilização de recursos energéticos, com economia dos recursos naturais renováveis e que, geralmente, são dispostos em ambientes de forma inadequada. A utilização deste biocombustível tem sido avaliada e vários estudos mostram que as características de desempenho energético são consideradas semelhantes ao diesel convencional, oriundo do petróleo (CASTELLANELLI, 2008).

A produção do biodiesel a partir de óleos residuais de fritura possui várias vantagens, dentre elas pode-se destacar, o baixo preço da matéria-prima e, conseqüentemente, do biodiesel, além dos benefícios ambientais (FILHO, 2010).

Destacam-se três principais vantagens decorrentes da utilização de óleos residuais de fritura como matéria-prima para a produção de biodiesel (CHRISTOFF, 2006):

- primeira, de cunho tecnológico, caracteriza-se por não ser necessário o processo de extração do óleo;
- segunda, de cunho econômico, caracteriza-se pelo custo da matéria-prima, pois por se tratar de um resíduo o óleo de fritura usado tem seu preço de mercado estabelecido; e,
- terceira, de cunho ambiental, caracteriza-se pela destinação adequada de um resíduo que, em geral, é descartado inadequadamente impactando o solo e o lençol freático e, conseqüentemente, a biota desses sistemas. Relacionado a essas questões ambientais, destaca-se que esse resíduo é geralmente descartado de forma errônea em pias e vasos sanitários que seguem para as estações de tratamento de esgoto e podem causar entupimento dos encanamentos e filtros das estações, encarecendo o processo de tratamento e causando sérios danos ao meio ambiente.

De acordo com Murta e Garcia (2009), após o descarte o óleo segue para as estações de tratamento de esgoto, nas quais uma quantidade enorme de produtos químicos e filtragem física é demandada para a purificação desta água. Estima-se que o tratamento de esgoto torna-se, em média, 45% mais oneroso pela presença de óleos comestíveis nas águas servidas. Quando não há uma estação de tratamento de esgoto, este óleo vai direto para os cursos d'água ou baías, poluindo grandes porções de água (um litro de óleo polui cerca de um milhão de litros d'água). Isso acontece porque, apesar de o óleo vegetal se dispersar em uma camada muito fina sobre a água, é suficiente para prejudicar a transferência de oxigênio na interface ar/água. Caso este óleo venha a cair na terra, como no caso dos lixões, haverá uma infiltração deste material no solo podendo provocar a poluição de reservas subterrâneas de água.

3.3 Tecnologias para produção de biodiesel

Existem diversos processos para produção de biodiesel, dentre eles o mais comum é a transesterificação utilizando catalisadores básicos homogêneos. Há ainda a esterificação que vem sendo considerada uma outra rota promissora. Mais recentemente vem sendo estudado também o processo conjugado (esterificação/transesterificação) com o objetivo de se obter

melhores rendimentos e maior qualidade no produto final (ALVES et al., 2014; ENCARNAÇÃO, 2008; VIEIRA, 2011).

De acordo com a lei 11.097 que define o biodiesel, não existe nenhuma restrição quanto a rota tecnológica para obtenção do mesmo, dessa forma é possível considerar biodiesel o produto obtido tanto no processo de esterificação e transesterificação como no processo conjugado (SUAREZ et al., 2007).

3.3.1 Reação de transesterificação

A reação de transesterificação de óleos vegetais, residuais e gorduras, também conhecida como alcoólise consiste na quebra de moléculas entre um triglicerídeo e um mono-álcool (etanol ou metanol) de cadeia curta. Neste processo a reação deve ocorrer na presença de um catalisador como um ácido ou uma base forte que acelera consideravelmente a reação. Com o objetivo de conseguir um rendimento elevado, o álcool deve ser usado em excesso devido ao caráter reversível da reação (MIYASHIRO et al., 2013).

A reação pode ser catalisada por bases (NaOH, KOH, carbonatos ou alcóxidos), ácidos minerais (HCl e H₂SO₄) sulfanatos (HSO₃-R) ou enzimas (lipases), ocorrendo de maneira mais rápida na presença de um catalisador alcalino que na presença da mesma quantidade de catalisador ácido. Dessa maneira são observados maiores rendimentos e seletividade, além de menores problemas relacionados à corrosão dos equipamentos. Os catalisadores mais eficientes para esse propósito são KOH e NaOH. A catálise básica homogênea é a mais empregada comercialmente (ENCARNAÇÃO, 2008).

No entanto, apesar de gerar bons rendimentos e ser mais rápida a utilização de catalisadores alcalinos pode favorecer a formação de sabão e reduzir o rendimento da reação, pois catalisadores básicos são muito sensíveis à presença de água e ácidos graxos livres, os quais, mesmo em teores reduzidos consomem o catalisador formando sabões (FILHO, 2010).

Essa reação pode ocorrer paralelamente a transesterificação que pode reduzir a eficiência do processo. Nesta reação, um éster reage em meio aquoso com uma base formando um sal e um álcool.

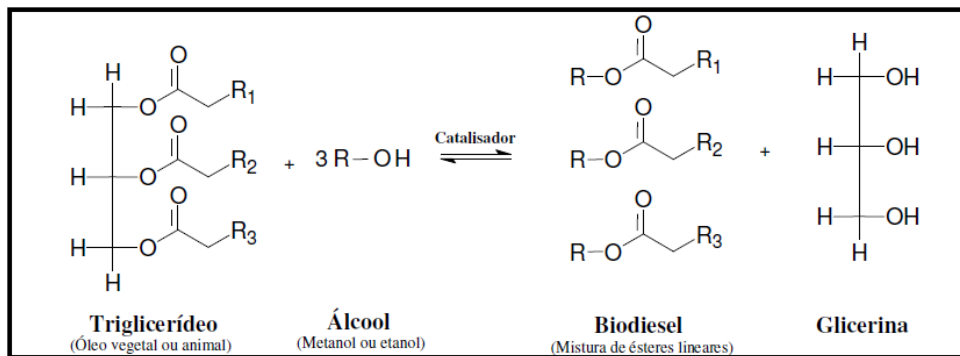
Normalmente emprega-se uma razão molar óleo: álcool de 1:6 para que se possa obter melhores rendimentos na formação dos ésteres e permitir a formação de uma fase separada de glicerol.

Um coproduto formado nessa reação é o glicerol, um líquido incolor de alta viscosidade e alto ponto de ebulição, o qual tem inúmeras aplicações. Na indústria alimentícia é usado como estabilizante, antioxidante e emulsificante. Na indústria farmacêutica encontra

uso em cosméticos e medicamentos. Na indústria química é utilizado na obtenção de resinas e poliésteres (ARRUDA et al., 2007).

Em termos de combustível, a transesterificação apresenta-se como uma das técnicas mais baratas para transformar as cadeias ramificadas da estrutura do óleo em moléculas menores diminuindo sua viscosidade e as tornando semelhante com o diesel, a qual é uma condição necessária para a sua combustão em motores do ciclo diesel (DEMIRBAS, 2008). Figura 3.3 é ilustrada a reação de transesterificação do triglicerídeo.

Figura 3.3 – Reação de transesterificação do triglicerídeo.



Fonte: Saboya (2012).

3.3.2 Reação de esterificação

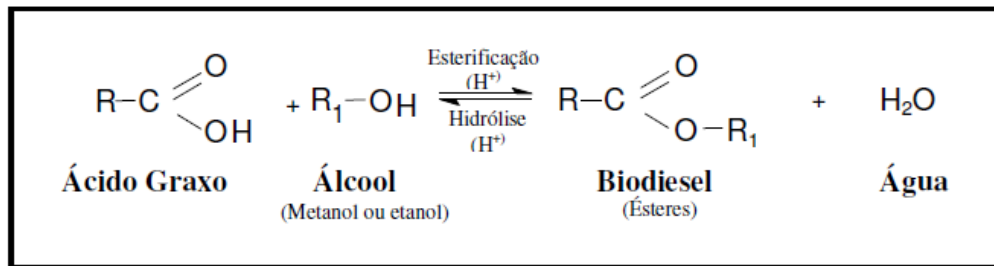
A reação de esterificação é outro processo que pode ser utilizado para a produção de biodiesel. O mesmo consiste na reação entre álcoois com ácidos carboxílicos na presença de ácido mineral, levando a formação de éster e água como produtos (BARBOSA, 2010).

Neste processo os ácidos preferencialmente utilizados para a catálise são sulfúrico e sulfônico. É uma reação que apresenta excelentes rendimentos, porém requer temperaturas mais elevadas e maior tempo de duração.

Na literatura alguns trabalhos consideram este processo como uma etapa de pré-tratamento da matéria-prima, principalmente quando estas apresentam elevado teor de ácidos graxos livres (DIB, 2010; ALVES et al., 2014).

Reações de esterificação têm sido amplamente aplicadas na produção de biodiesel, visto que apresentam a vantagem de permitir o uso de matérias-primas residuais e a não formação de sabões (OLIVEIRA et al., 2010; DIB, 2010). A seguir é apresentado na Figura 3.4 a reação de esterificação.

Figura 3.4. – Reação de esterificação



Fonte: Saboya (2012).

3.3.3 Processo conjugado

A técnica de produção de biodiesel utilizando o processo combinado consiste na realização da esterificação e em seguida a transesterificação. Trata-se de um processo ainda pouco estudado nos trabalhos da literatura.

A catálise ácida seguida da catálise alcalina, resolve os problemas relacionados a formação de sabão assim como pode garantir um biodiesel de qualidade. Devido ao fato de que os ácidos graxos livres reagem rapidamente com álcool na presença de ácidos fortes, a etapa de esterificação é usada na redução do índice de acidez, podendo ser repetida quantas vezes forem necessárias. A transesterificação é realizada logo em seguida utilizando catalisadores alcalinos, quando o teor de ácidos graxos livres for reduzido abaixo de 1 % (DIB, 2010).

É de grande relevância a realização deste processo quando se trabalha com matérias-primas com altos teores de ácidos graxos livres, pois, o excesso destes reage com boa parte do catalisador alcalino empregado implicando em um aumento do consumo dos hidróxidos e, conseqüentemente, na formação de sabões que, por sua vez, implica em uma maior emulsificação entre os ésteres e o glicerol, dificultando a separação de ambos através da decantação. Em virtude disso pode ocorrer uma redução no rendimento dos ésteres.

3.4 Pré-tratamento da matéria-prima

Em alguns casos, a fim de garantir um produto final de boa qualidade, a matéria-prima utilizada na produção de biodiesel requer alguns tipos de pré-tratamento. As especificidades do tratamento dependem da natureza e das condições da matéria-prima empregada (DORADO, 2004).

Os resíduos lipídicos de processos de frituras (OGRs) se caracterizam por uma variação significativa na quantidade de água, materiais sólidos, compostos polares e ácidos graxos livres, de acordo com a origem da matéria-prima e as condições operacionais as quais foram submetidos (JORGE et al., 2005; KULKARNI et al., 2006; GONÇALVES, 2009).

Estas impurezas interferem diretamente no processo de produção de biodiesel, pois diminuem o rendimento do processo, aumentam os subprodutos secundários e dificultam os processos de separação e purificação do biodiesel e do glicerol, em especial quando se utiliza catalisadores convencionais: NaOH, KOH e CH_3NaO (WUST, 2004; KULKARNI et al., 2006).

3.5 Estado da arte

Diversas alternativas estudadas para a reutilização de óleos e gorduras residuais (OGR) na produção de biodiesel tem se mostrado atraente e com viabilidade técnica comprovada (MENDES et al., 1989; COSTA NETO; ROSSI, 2000; RABELO, 2001).

Existe uma bibliografia relevante sobre o biodiesel derivado do óleo de cozinha já utilizado. Cientistas de várias áreas investigaram a reação de transesterificação de óleos de fritura com metanol, etanol, n-propanol, iso-propanol, n-butanol e 2-etoxietanol em meios ácido e básico. O maior rendimento foi obtido com o metanol em meio alcalino, utilizando hidróxido de potássio como catalisador. Nesse mesmo estudo, alguns dos ésteres de menor viscosidade foram selecionados para a realização de testes preliminares em motores do ciclo diesel. O éster metílico obtido em meio básico e os ésteres etílico e butílico obtidos em meio ácido não apresentaram problemas de ignição e desempenho, apresentando pouca ou nenhuma fumaça na exaustão. A utilização de biodiesel de óleos de fritura em motores do ciclo diesel apresentou bons resultados. Os testes foram realizados em bancada dinamométrica e em veículo de carga média com motor turbinado a diesel (RAMOS et al., 2000).

Felizardo et al. (2006) estudaram a transesterificação de óleo de cozinha residual com o propósito de encontrar a melhor condição para produção de biodiesel. As reações de transesterificação ocorreram por 1h, tendo sido usado metanol e hidróxido de sódio como catalisador. Vários experimentos foram realizados usando razões molares metanol/óleo entre 3,6 e 5,4 e razões em pesos catalisador/óleo entre 0,2 e 1,0 %. Para óleos com um valor de acidez de 0,42 mg KOH/g, resultados mostraram que a razão metanol: óleo de 4,8 e a razão catalisador: óleo de 0,6 % dão os maiores rendimentos de éster metil. Além disso, um aumento da quantidade de metanol ou catalisador parece simplificar separação/purificação das fases do éster metil, mostrado por uma redução da viscosidade e um aumento da pureza para valores superiores a 98 %.

Wang et al. (2006) pesquisaram um método em duas etapas para obtenção do biodiesel a partir de óleo de fritura usado. Nesse estudo foram adotadas duas etapas para preparar o biodiesel, cuja acidez apresentou valor de 75,92 mg KOH/g de óleo. Na primeira etapa de

produção, os ácidos graxos livres presentes no óleo de fritura usado foram esterificados com metanol, utilizando sulfato de ferro como catalizador, e na segunda etapa, os triglicerídeos presentes no óleo de fritura foram transesterificados com metanol na presença do catalisador KOH. Os resultados mostraram que o sulfato férrico apresentou alta eficiência para esterificação dos ácidos graxos livres com metanol. A taxa de conversão dos ácidos graxos livres alcançou 97,22 % quando 2 % (em massa) de sulfato férrico foi adicionado à reação contendo metanol e triglicerídeos na proporção 10:1 (razão molar) e reagido a 95° C por 4 horas. O metanol foi evaporado a vácuo, e a transesterificação dos triglicerídeos remanescentes foi realizada a 65° C por 1 hora em um sistema contendo 1 % (massa) de hidróxido de potássio e razão molar de 6:1 de álcool em relação aos triglicerídeos. O produto final com 97,02 % de biodiesel, obtido após as duas etapas de catalisação foi analisado por cromatografia gasosa.

Para Da Silva (2011), através da cromatografia de camada delgada pode-se qualificar a transformação de óleo residual em biodiesel. A cromatografia gasosa revelou a composição de aproximadamente 99 % em ésteres e suas respectivas proporções, sendo que para ambos os biodieseis, metílico e etílico, o maior percentual foi para o ácido linoleico de 46,5 % e 46,9 %, respectivamente. O que mostra que a conversão está de acordo com as normas da ANP que estabelece um teor mínimo de 96,5 % de ésteres, de acordo com as condições reacionais utilizadas.

3.6 Qualidade do biodiesel

A qualidade do biodiesel pode sofrer variações conforme as estruturas moleculares dos seus ésteres constituintes ou devido à presença de contaminantes oriundos da matéria prima, do processo de produção ou formados durante a estocagem do biodiesel. Diante disso faz-se necessário estabelecer padrões de qualidade para se ter um produto confiável (LÔBO et al., 2009).

A partir de métodos analíticos aplicados na avaliação da qualidade do biodiesel podem-se obter informações importantes a respeito da seleção da matéria prima, do processo fabril e do armazenamento, bem como do desempenho do biodiesel como combustível e da qualidade das suas emissões (LÔBO et al., 2009).

Assim como em outros países, o biodiesel produzido e comercializado no Brasil deve atender as especificações de qualidade descritas segundo a ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis). Para a determinação dos parâmetros devem ser seguidas normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) e de alguns órgãos

internacionais, como por exemplo, *American Society for Testing and Materials* (ASTM), *International Organization Standardization* (ISO) e *Comité Européen de Normalization* (CEN).

3.6.1 Índice de acidez

O índice de acidez é um parâmetro importante, pois seus valores afetam a integridade do motor. Um elevado índice de acidez pode levar à formação de depósitos, provocando o entupimento do filtro do combustível. Diante disso, seu monitoramento é essencial (CORGO et al., 2009). Segundo a resolução N° 07 de 2008 (RANP 07/08) o limite máximo do índice de acidez para o biodiesel é de 0,5 mg de KOH/g. É um fator que revela o estado de pureza do óleo e deve ser fortemente acompanhado, pois quando em valores muito elevados podem influenciar na hidrólise e oxidação do biodiesel (TEXEIRA, 2010).

3.6.2 Teor de ésteres

O teor de ésteres metílicos no biodiesel é um parâmetro previsto na ANP, cuja porcentagem mínima exigida de éster é de 96,5 % massa, a qual pode ser determinada empregando diferentes técnicas, como por exemplo, cromatografia gasosa com detector por ionização em chama (CG/DIC), cromatografia gasosa com detector seletivo de massas (CG/DSM), cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), cromatografia líquida com detector seletivo de massas (CL/DSM), ressonância magnética nuclear de hidrogênio e carbono (RMN- ^1H e ^{13}C) e infravermelho próximo (IV) (MARQUES, 2010).

Estas técnicas confirmam se houve a conversão em ésteres metílicos na reação de transesterificação. Alguns fatores como, má escolha das condições reacionais, presença de impurezas na matéria-prima ou até mesmo um tratamento insuficiente podem causar uma baixa conversão.

3.6.3 Ponto de fulgor

O ponto de fulgor é a temperatura mínima na qual é observada a liberação de vapores de um líquido, em quantidade suficiente para formar uma mistura inflamável com o ar. Para o biodiesel, os valores de ponto de fulgor são, consideravelmente, mais elevados que os valores encontrados para o diesel mineral (LÔBO et al., 2009).

3.6.4 Viscosidade

A viscosidade cinemática é um parâmetro que está relacionado com o comprimento da cadeia carbônica e com o grau de saturação, podendo aumentar ou diminuir e

consequentemente causar queima incorreta na câmara de combustão do motor (CORGO et al., 2009). O intervalo aceitável, de acordo com as especificações, é de 3,5 à 5,0 mm²/s.

3.6.5 Massa específica

A densidade do biodiesel está diretamente ligada com a estrutura molecular das suas moléculas. Quanto maior o comprimento da cadeia carbônica do alquiléster, maior será a densidade, no entanto, este valor decrescerá quanto maior for o número de insaturações presentes na molécula. A presença de impurezas também poderá influenciar na densidade do biodiesel como, por exemplo, o álcool ou substâncias adulterantes (LÔBO et al., 2009). De acordo com a norma está deve ser entre 860 a 900 Kg/m³.

3.6.6 Estabilidade oxidativa

Muitas vezes a matéria-prima utilizada na produção de biodiesel apresenta um alto percentual de ésteres de ácidos graxos insaturados, o que torna o biodiesel produzido pouco resistente aos processos oxidativos. Dessa forma, é essencial o uso de antioxidantes para correção da estabilidade oxidativa, segundo parâmetros da ANP (CALIXTO, 2011).

Naturalmente alguns óleos vegetais já apresentam antioxidantes, porém durante o processo de refino ou na produção de biodiesel essa característica é afetada. Como por exemplo, a etapa de destilação para purificação do biodiesel acarreta diminuição ou eliminação dos antioxidantes naturais, deixando o produto com baixa estabilidade. Para garantir a estabilidade e qualidade do biodiesel é necessário o uso de antioxidantes, pois os mesmos retardam o início da reação de oxidação, principalmente no que diz respeito ao seu armazenamento (RAMIRO, 2013).

A estabilidade é expressa como o período de tempo necessário para alcançar o ponto que a oxidação aumenta subitamente. Este método é empregado para determinação da estabilidade oxidativa do biodiesel sob condição acelerada de oxidação. Os equipamentos automáticos mais utilizados para determinação da estabilidade oxidativa são o Rancimat e o OSI (Oil Stability Index - Índice de Estabilidade Oxidativa). O Rancimat é o mais utilizado para determinação de estabilidade oxidativa na forma finalizada, sob condição acelerada de oxidação, segundo a norma EN 14112 (GALVÃO, 2007).

3.6.7 Teor de água

O biodiesel é um biocombustível que apresenta como característica a facilidade de absorver umidade. Em virtude disso, o teor de água no biodiesel deve ser bem monitorado, principalmente no seu armazenamento. A presença de água no biodiesel pode causar a

hidrólise do biodiesel resultando em ácidos graxos livres; além disso, está relacionada a proliferação de microorganismos, corrosão em tanques de estocagem com deposição de sedimentos (RAMIRO, 2013).

Algumas técnicas podem ser utilizadas para remoção de água nos combustíveis, dentre elas destacam-se a evaporação e a decantação. A evaporação pode ser realizada a vácuo ou a pressão atmosférica e apresenta como vantagem seu nível energético, visto que é realizado a baixas temperaturas. A decantação retira a água em suspensão e apresenta como vantagem o não consumo de energia apesar de ser um método demorado. O processo pode, no entanto ser acelerado com o aumento da temperatura (MARTINS et al. 2007).

De acordo com as especificações estabelecidas pela ANP, o teor de água permitido para o biodiesel é de no máximo 200 mg/Kg indicado pelo método ASTM D6304.

4. METODOLOGIA

A metodologia desenvolvida neste trabalho constitui-se na produção de biodiesel, utilizando como matéria-prima óleo residual de fritura, proveniente do quiosque do Sr. Nenê da batatinha, localizado na praça de Redenção-Ce. Os experimentos foram realizados no LARBIO (Laboratório em Referências em Biocombustíveis) localizado na UFC (Universidade Federal do Ceará).

O processo empregado na produção do biodiesel foi a transesterificação, no qual o álcool utilizado foi o metanol e o catalisador KOH realizando a variação de alguns parâmetros reacionais. Após esse procedimento experimental, o biodiesel foi submetido a testes de qualidade e caracterizado de acordo com os critérios de especificação definidos pela ANP, assim como foram realizados testes para avaliar sua estabilidade oxidativa na presença de compostos antioxidantes.

4.1 Caracterização e pré-tratamento do óleo residual

4.1.1 Filtragem

Com o intuito de retirar as impurezas sólidas e garantir uma melhor qualidade da matéria-prima, foi realizada uma filtragem à vácuo do óleo residual.

Figura 4.5 – Filtração à vácuo do óleo residual



Fonte: Autor (2017).

Durante o processo de fritura, o óleo tem suas características físico-químicas alteradas visto que é submetido a altas temperaturas. Para a produção de biodiesel de qualidade é importante um refino da matéria-prima, ou seja, uma análise de como o óleo se encontra. Essa

caracterização tem sua importância, pois, demonstrará se o óleo necessita passar por algum processo de pré-tratamento.

O óleo residual de fritura foi caracterizado quanto ao teor de umidade, densidade à 20 °C, viscosidade cinemática à 40 °C, índice de acidez e teor de saponificação.

4.1.2 Índice de acidez

O índice de acidez (IA) é um parâmetro importante para determinar a qualidade da matéria-prima. É determinado através da quantidade de hidróxido de potássio, em miligramas, utilizada para neutralizar os ácidos graxos contidos em um grama de gordura ou óleo. O IA pode ser definido também como a porcentagem em massa de ácidos graxos livres (% AGL) em relação a um ácido graxo específico (NUNES, 2008).

O método utilizado para determinar o IA foi o apresentado pelo Instituto Adolfo Lutz (2005).

O procedimento foi realizado em triplicata, pesou-se 2 g da amostra em um erlenmeyer de 125 mL, em seguida adicionados 25 mL da solução éter-álcool (2:1) neutra. Titulou-se com uma solução aquosa de hidróxido de potássio 0,1 M. O indicador utilizado foi fenolftaleína 1 % (2 gotas). A titulação ocorreu até a solução apresentar uma coloração rósea que permaneceu por 30 segundos. A seguir são ilustradas as amostras após a realização do índice de acidez.

Figura 4.6 – Índice de acidez



Fonte: Autor (2017).

Com base nos resultados encontrados e na equação 4.1, foi possível determinar o IA do óleo residual nesta primeira etapa.

$$IA = \frac{v \times f \times 5,61}{P} \quad (4.1)$$

Onde:

- IA = índice de acidez;
- V = volume de NaOH gasto na titulação;
- F = fator de correção do NaOH;
- 5,61 = massa molar do KOH x 0,1 M NaOH;
- P = números de grama da amostra.

4.2 Processo de transesterificação alcalina

Após a realização do índice de acidez da matéria-prima, 80,71 g do óleo foi colocado sob agitação magnética e aquecimento em um balão de fundo chato, que permaneceu até atingir a temperatura de 60 °C. Nesse momento foi adicionado no balão a solução catalisadora que foi preparada antes de ser colocada sob agitação magnética, afim de que todo catalisador fosse dissolvido no metanol. Na Figura 4.7 é apresentado o aparato experimental utilizado.

Figura 4.7 – Transesterificação Alcalina do óleo residual



Fonte: Autor (2017).

A solução catalisadora foi formada por 0,608 g de hidróxido de potássio, calculada de acordo com a equação 4.2 e 16,142 g de metanol, a qual corresponde a 20 % da massa do óleo. A porcentagem do catalisador utilizado foi de 0,6 % em relação a massa de óleo.

$$MC = \text{massa do óleo} \times \left(\frac{\%KOH}{100} + \frac{IA}{1000} \right) \times \frac{1}{\text{pureza do KOH}} \quad (4.2)$$

Figura 4.8 – Solução catalisadora de metóxido de potássio



Fonte: Autor (2017).

Após 1 hora sob agitação a uma temperatura em torno de 60 °C, a amostra transesterificada foi transferida para um funil de separação e permaneceu até que ocorresse a separação das fases. A fase inferior, contendo a solução catalisadora remanescente, excesso de metanol e glicerol, foi retirada e a fase superior (ésteres metílicos) foi submetida a lavagens com alíquotas de água destilada. A amostra foi dividida em duas e cada uma passou por lavagens distintas. A quantidade de água utilizada foi de 10 % m/m do valor da massa do biodiesel. A Figura 4.9 mostra o biodiesel em fase de decantação.

Figura 4.9 – Decantação do biodiesel



Fonte: Autor (2017).

Amostra 1: Três lavagens com água a temperatura ambiente e uma a 80 °C (lavagem 1);

Amostra 2: Três lavagens com água a 80 °C e uma a temperatura ambiente (lavagem 2).

Após as lavagens foi realizado a secagem do Biodiesel, em que permaneceu por 30 min na chapa de aquecimento a uma temperatura entre 105 °C e 110 °C como ilustrado na Figura 4.10.

Figura 4.10 – Secagem do biodiesel



Fonte: Autor (2017).

Em uma segunda etapa repetiu-se o procedimento anterior, modificando-se apenas a porcentagem de catalisador utilizado. A porcentagem de catalisador utilizada foi de 1 % ao invés de 0,6 %. Novamente calculado pela equação 4.2. Esta etapa foi realizada apenas para uma amostra, a qual foi submetida a mesma lavagem da amostra 2.

4.3 Transesterificação alcalina com base no índice de saponificação

Para a realização do índice de saponificação, pesou-se duas amostras de aproximadamente 4 g de óleo em um balão de fundo chato, em seguida foi adicionado 50 ml de uma solução alcoólica de KOH e álcool etílico preparada anteriormente. Uma terceira amostra foi preparada contendo apenas a solução (branco). Através do pipetador automático foi adicionado 1 ml de fenolftaleína em cada recipiente.

Posteriormente, as amostras foram colocadas na bateria *shochet* (conjunto de chapas acopladas) as quais permaneceram por 3 h na temperatura máxima da chapa. Decorrido este tempo, as amostras foram tituladas com HCl 0,5 M até que a solução ficasse incolor. Nas Figuras 4.11 e 4.12, são ilustradas a saponificação do óleo e as amostras após a saponificação, respectivamente.

Figura 4.11 – Saponificação do óleo residual



Fonte: Autor (2017).

Figura 4.12 – Amostras após a saponificação



Fonte: Autor (2017)

O índice de saponificação foi calculado de acordo com a equação 4.3.

$$\text{Índice de Saponificação} = \frac{28,05 \times (B-A)}{P} \quad (4.3)$$

Onde:

- B = volume de HCl gasto no branco;
- A = volume de HCl gasto na amostra;
- 28,05 = massa molar de KOH x 0,5 M HCl;
- P = peso.

A reação de transesterificação nesta etapa corresponde a mesma realizada na etapa anterior, a diferença é que foi realizada em maior escala (256,473 g de óleo) e as massas de álcool e catalisador foram calculadas levando em consideração o índice de saponificação do óleo, de acordo com as equações 4.4 e 4.5.

$$\text{Massa de álcool} = \left(\frac{\text{índice de saponificação} - \text{índice de acidez}}{\text{Massa Molar KOH} \times 1000} \right) \times \text{MM álcool} \times \text{massa óleo} \times 2 \quad (4.4)$$

$$\text{Massa de catalisador} = \frac{\% \text{KOH}}{100} \times \frac{\text{Massa óleo}}{\text{Pureza do catalisador}} \quad (4.5)$$

A Figura 4.13 ilustra a produção de biodiesel em maior escala.

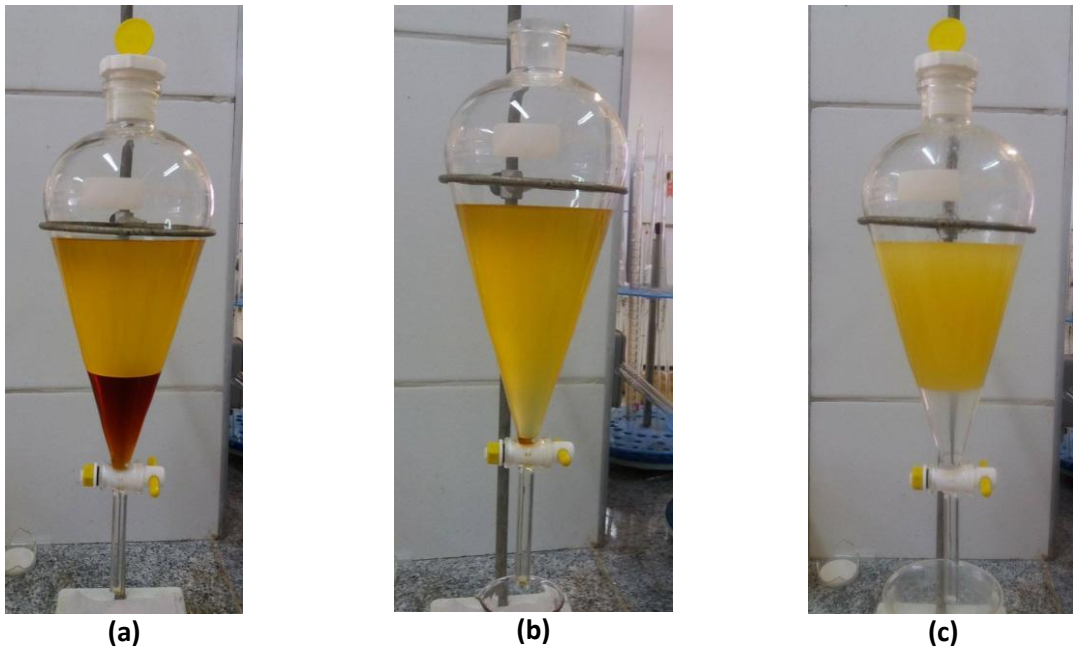
Figura 4.13 – Reação de transesterificação em maior escala



Fonte: Autor (2017).

A lavagem realizada neste procedimento foi utilizando 4 alíquotas de água destilada, 3 a temperatura ambiente e 1 a 80 °C (lavagem 3). Nas Figuras 4.14(a), 4.14(b) e 4.14(c), estão apresentadas a etapa de separação das fases e lavagens.

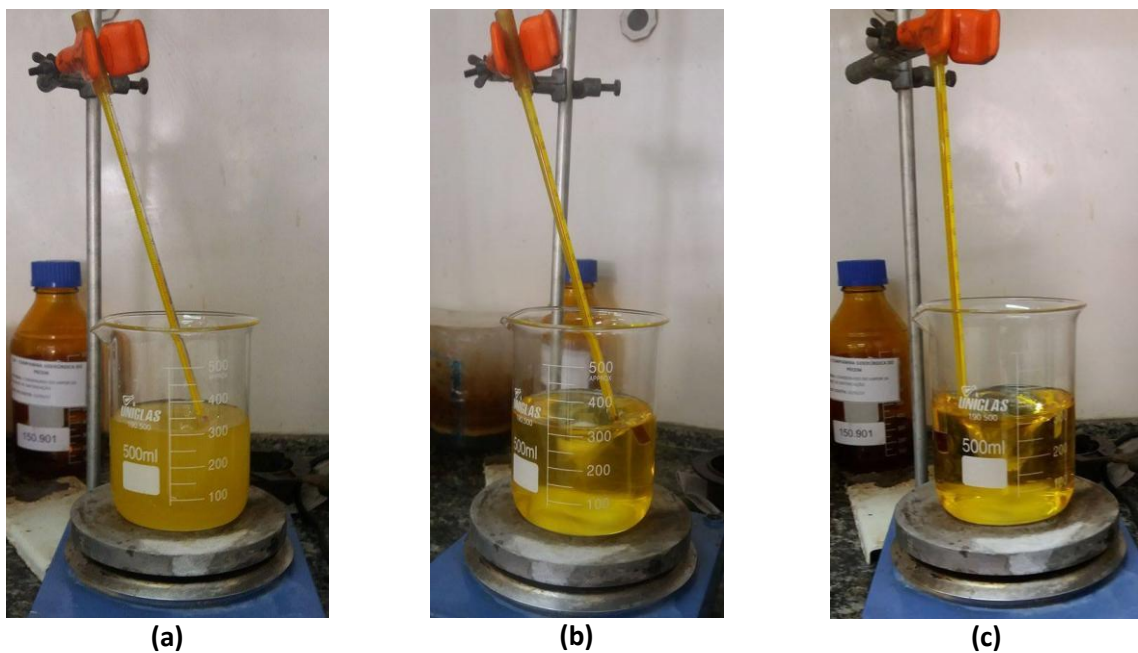
Figura 4.14 – Etapa de separação das fases: (a) Decantação da glicerina; (b) Biodiesel; (c) Lavagem



Fonte: Autor (2017).

O biodiesel obtido após as lavagens ainda contém água, deste modo, foi realizado a secagem do biodiesel a uma temperatura entre 105 °C e 110 °C para que toda água evaporasse. Nas Figuras 4.15(a), 4.15(b) e 4.15(c), pode-se observar a secagem do biodiesel.

Figura 4.15 – Secagem do biodiesel (a) Início da secagem; (b) Decorridos 15 min da secagem; (c) Final da secagem



Fonte: Autor (2017).

4.4 Caracterização do biodiesel

O biodiesel foi caracterizado de acordo a especificação contida na Resolução da ANP Nº 45 de 2014, seguindo todos os parâmetros. Os principais métodos utilizados na caracterização do biodiesel estão descritos nas normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), das normas internacionais da "American Society for Testing and Materials" (ASTM), da "International Organization for Standardization" (ISO) e do "Comité Européen de Normalisation" (CEN) de que dispõe a norma.

4.4.1 Teor de éster

O cromatógrafo utilizado foi o gasoso (CG FID), da marca VARIAN e modelo 450 – GC. A norma europeia EN14103 indica a cromatografia gasosa com padronização interna. Heptadecanoato de metila é o padrão interno. O método quantifica ésteres graxos metílicos com cadeias de 14 a 24 carbonos, saturados ou insaturados. O equipamento gerou um cromatograma, o qual foi utilizado para o cálculo do FAME ("Fatty Acid Methyl Esters") que apresentou a conversão em ésteres metílicos de ácidos graxos.

Figura 4.16 – CG FID (VARIAN 450 GC)



Fonte: Autor (2017).

4.4.2 Massa específica à 20 °C

Para encontrar a massa específica do biodiesel a 20 °C utilizou-se um Densímetro Digital da marca ANTON PAAR, modelo DMA 4500. Com o auxílio de uma seringa foi injetado aproximadamente 1 mL de biodiesel no equipamento de maneira que não ficasse

nenhuma bolha na célula do equipamento, após alguns minutos o resultado foi apresentado na tela do equipamento.

Figura 4.17 – Densímetro digital (ANTON PAAR – DMA 4500)



Fonte: Autor (2017).

4.4.3 Viscosidade à 40 °C

Para a determinação da viscosidade cinemática a 40 °C, utilizou-se um viscosímetro manual. Dessa forma, ajustou-se a temperatura desejada (40 °C) e em seguida a amostra foi introduzida no capilar e mergulhada no banho termostático. Para que a amostra atingisse a mesma temperatura do banho, esperou-se 15 min. Decorrido este tempo, puxou-se a amostra com o auxílio de uma pêra até que a mesma ultrapassasse o primeiro menisco. O tempo que ela levou para escoar do primeiro até o segundo menisco foi cronometrado. Esse procedimento foi realizado 3 vezes e em seguida calculada manualmente.

Figura 4.18 – Viscosímetro manual (PETROTEST)



Fonte: Autor (2017).

4.4.4 Poder calorífico

Utilizando a bomba calorimétrica de modelo IKA C200 foi determinado o poder calorífico do Biodiesel. A amostra contendo 2g de biodiesel foi inserida no recipiente metálico e em seguida colocado um fio de ignição, para que ocorresse a queima. O recipiente contendo a amostra foi pressurizado por uma bomba a pressão de 33bar e em seguida imerso na bomba calorimétrica. Depois de alguns minutos o resultado foi apresentado na tela do equipamento.

Figura 4.19 – Bomba Calorimétrica



Fonte: Autor (2017).

4.4.5 Teor de umidade

O teor de umidade foi determinado pelo método de Karl Fischer. Ligou-se o equipamento e aguardou o mesmo estabilizar, em seguida injetou-se a amostra através de uma seringa apropriada. Por fim, pesou-se a seringa para saber a massa da amostra injetada e esse valor foi digitado no Karl Fischer. Após alguns minutos o teor de umidade foi apresentado na tela do equipamento.

Figura 4.20 – Equipamento utilizado na determinação da umidade (Karl Fischer)



Fonte: Autor (2017).

4.4.6 Índice de acidez

A acidez do Biodiesel foi determinada conforme descrito no livro Métodos físico-químicos para análise de alimentos, edição IV do instituto Adolfo Lutz (2005).

4.4.7 Refração

O aparelho utilizado para determinar a refração foi o Refratômetro de Abbé equipado com escala-padrão. O equipamento foi previamente ajustado com água e álcool para fins de ajuste e limpeza. Certificou-se que os prismas estavam completamente secos e colocou-se algumas gotas do biodiesel no prisma inferior, posteriormente fechou-se e travou firmemente os prismas. A luz e o instrumento foram ajustados para determinar a leitura da escala e determinar diretamente o índice de refração absoluto a 40 °C.

Figura 4.21 – Refratômetro



Fonte: Autor (2017).

4.4.8 Ponto de fulgor

O equipamento utilizado para a determinação do ponto de fulgor foi um aparelho manual. A amostra foi inserida na cuba até a marca indicada. A chama ficou sendo aplicada manualmente até que ocorresse a queima. Após a queima, verificou-se a temperatura no termômetro inserido no equipamento.

Figura 4.22 – Equipamento para determinação do ponto de fulgor



Fonte: Autor (2017).

4.4.9 Estabilidade oxidativa

Dentre as inúmeras especificações realizadas para o biodiesel, cabe ressaltar no controle de qualidade a análise de sua estabilidade oxidativa. Levando em conta que o biodiesel é composto por ésteres alquílicos de ácidos graxos saturados e insaturados de cadeia longa, o mesmo torna-se suscetível a oxidação.

No sentido de manter o biodiesel dentro das especificações impostas pela ANP, aditivos antioxidantes vem sendo adicionados. O método utilizado para realizar essa caracterização foi o método RANCIMAT utilizando a metodologia EN 14112.

Os tubos de ensaio foram preparados contendo aproximadamente 3 g de biodiesel em cada tubo (3 tubos). Após essa pesagem, ligou-se o fluxo de ar e esperou-se o equipamento atingir a temperatura solicitada (110 °C) para introduzir os tubos de ensaio. As amostras e o operador em branco foram identificadas e os tubos de ensaio inseridos de acordo com o operador disponível.

4.5 Estabilidade oxidativa do biodiesel com BHT, Ionol e Cardonol hidrogenado

Buscando analisar o comportamento de alguns compostos como agentes antioxidantes no biodiesel, foram realizados testes da estabilidade oxidativa do biodiesel em mistura com os compostos BHT, ionol e cardonol hidrogenado. O experimento foi realizado em duplicata com uma relação massa/massa de 0,1%. Após a diluição dos antioxidantes no biodiesel os tubos de ensaio foram preparados e inseridos no equipamento RANCIMAT. Passadas algumas horas a estabilidade oxidativa dos três compostos foi mostrada na tela do computador.

Figura 4.23 – Equipamento RANCIMAT



Fonte: Autor (2017).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização do óleo residual

O processo de produção do biodiesel está fortemente ligado a qualidade da matéria-prima utilizada para sua produção, pois irá determinar se após a reação o combustível atende as especificações técnicas necessárias. A análise dos parâmetros citados faz-se necessária, pois podem limitar o uso da matéria-prima.

Tabela 5.1 – Caracterização do óleo residual

<i>Parâmetro</i>	<i>Óleo residual de fritura</i>
<i>Massa específica à 20°C</i>	922,4 kg/m ³
<i>Viscosidade cinemática 40°C</i>	4,746 mm ² /s
<i>Teor de umidade</i>	222,9 mg/kg

Fonte: Autor (2017).

Conforme mostra a Tabela anterior o óleo residual foi caracterizado quanto a densidade à 20 °C, a viscosidade cinemática à 40 °C e o teor de umidade. É necessário que o óleo passe por um processo de redução de viscosidade (transesterificação) para evitar possíveis danos operacionais aos motores. O teor de umidade deste óleo apresentou-se elevado de acordo com a norma que permite 200 mg/Kg. Esse fato pode ser justificado pela presença de água em alguns alimentos que ao serem submetidos a fritura vão degradando cada vez mais o óleo.

5.1.1 Teor de acidez

Os índices de acidez encontrados foram aumentando com o passar do tempo o que indica uma maior degradação do óleo. Este fato era esperado, de modo que os óleos e gorduras residuais passaram por processos de fritura a elevadas temperaturas. Tal fato acarreta na alteração das características físico-químicas do mesmo, levando-o a redução de qualidade.

Tabela 5.2 – Teor de Acidez

<i>Período de teste</i>	<i>IA (mg KOH/g)</i>
<i>13/02/2017</i>	0,407
<i>08/03/2017</i>	0,416
<i>07/04/2017</i>	0,501
<i>26/05/2017</i>	0,554
<i>23/06/2017</i>	0,561

Fonte: Autor (2017).

Segundo Teixeira et al. (2011) e Gonçalves et al. (2009) que estudaram o comportamento de diversos óleos de fritura e sua possível aplicação na produção de biodiesel, o aumento no teor de acidez evidencia uma maior presença de ácidos graxos livres (AGL) no óleo. Ainda segundo esses autores, aplicar óleos com elevado teor de acidez diretamente no processo de transesterificação pode acarretar num baixo rendimento reacional, dificultando a separação das fases, pois o catalisador irá agir na redução da acidez não favorecendo dessa forma a reação em si.

5.1.2 Teor de saponificação

A seguir é apresentado o teor de saponificação do óleo de fritura.

Tabela 5.3 – Teor de Saponificação

<i>Período de teste</i>	<i>IS (mg KOH/g)</i>
07/03/2017	185,2
19/05/2017	173,0
23/06/2017	174,8

Fonte: Autor (2017).

O teor de saponificação do óleo residual apresentou uma redução com o passar do tempo, o que indica uma maior possibilidade de saponificação. Tudo isso está diretamente relacionado com o peso molecular dos ácidos graxos presentes no óleo, como o índice de saponificação baixou, significa que os ácidos graxos apresentam um alto peso molecular e consequentemente maior facilidade de se tornar sabão. Por outro lado, percebe-se uma discrepância no primeiro índice em relação aos outros dois, essa mudança pode estar relacionada com uso de substâncias antigas, que foram padronizadas há algum tempo e interferem no resultado da análise.

5.1.3 Conversão de ésteres

A obtenção de altos rendimentos reacionais, que proporcionam altas conversões é um dos mais importantes parâmetros a serem considerados, pois garantem de fato a produção de um biodiesel de qualidade. A Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) estabelece um teor de ésteres de 96,5 % para ser considerado biodiesel. A tabela 5.4 apresenta as conversões do biodiesel produzido.

Tabela 5.4 – Conversão em ésteres metílicos (Transesterificação Alcalina)

Transesterificação Alcalina 0,6% KOH		Transesterificação Alcalina 1% KOH	
<i>Lavagem 1</i>	<i>Lavagem 2</i>	<i>Lavagem 1</i>	<i>Lavagem 2</i>
79,2 %	72,6 %	-	74,0 %

* **Lavagem 1:** 3 lavagens a temperatura ambiente e 1 a 80 °C;

* **Lavagem 2:** 3 lavagens a 80 °C e 1 a temperatura ambiente.

Fonte: Autor (2017).

De acordo com a Tabela 5.4, pode-se observar que a transesterificação alcalina levando em conta os parâmetros reacionais descritos no procedimento experimental não apresentou uma boa conversão em ésteres metílicos. Tal conversão está diretamente relacionada com a qualidade da matéria-prima utilizada e com os parâmetros reacionais em si.

Moraes (2010), destaca que um fator que interfere ainda mais é a produção de água na reação com catalisadores básicos. Segundo ela, a água é particularmente problemática, porque, na presença de um pouco de catalisador, ela pode participar da hidrólise do biodiesel para produzir ácido graxo e álcool.

Apesar de no início o óleo ter apresentado um índice de acidez aceitável isso não foi o suficiente para garantir uma boa conversão. Possivelmente a qualidade do óleo é baixa e apresenta elevada quantidade de água devido ao seu uso nos processos de fritura, dessa forma alguns parâmetros reacionais precisam ser melhorados.

Knothe et al. (2006) destaca a importância de investigar matérias-primas mais baratas para produção de biodiesel como uma estratégia para melhorar a viabilidade econômica do biodiesel. No entanto, evidencia que a composição destas matérias-primas alternativas pode exigir modificações nas tecnologias existentes para a produção de um biodiesel de qualidade aceitável.

A reação de transesterificação levando em consideração o teor de saponificação apresenta-se na Tabela 5.5, que também revelou uma baixa conversão em ésteres metílicos.

Tabela 5.5 – Conversão em ésteres metílicos (Transesterificação com base no teor de saponificação)

Transesterificação Alcalina 0,6% KOH	
<i>Lavagem 1</i>	70,8 %

* **Lavagem 1:** 3 lavagens a temperatura ambiente e 1 a 80 °C;

Fonte: Autor (2017).

Desse modo, percebe-se uma interferência negativa do teor de saponificação na reação, o que pode estar favorecendo a formação de sabão e diminuindo a conversão em ésteres metílicos.

A formação de sabão é uma reação indesejada que ocorre paralelamente a transesterificação devido a utilização de catalisadores homogêneos alcalinos na presença ácidos graxos (MORAES, 2010). Tomando como referência essa informação, a presença de KOH em meio aos ácidos graxos presentes no óleo pode ter desfavorecido a conversão em ésteres metílicos.

Mais uma vez nota-se a necessidade de um pré-tratamento do óleo de fritura utilizado para essa produção. É importante destacar que a lavagem 1 foi a que contribuiu para melhores resultados em termos conversão.

Segundo Pacheco et al. (2014), o uso de óleo de fritura como matéria-prima na produção de biodiesel é um processo possível, mesmo que o trabalho não tenha apresentado resultados positivos. Uma alternativa para melhorar o processo seria purificar inicialmente o óleo residual. Destaca ainda que outra forma também seria realizar a esterificação seguida da secagem do produto obtido na etapa de esterificação ácida, uma vez que eliminaria a água residual que interfere na produção do biodiesel.

5.1.4 Qualidade do biodiesel

O controle de qualidade do biodiesel deve ser realizado de forma a atender um padrão apropriado estabelecido pela agência reguladora no Brasil. A ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis) estabelece que quando as especificações são atendidas, o biodiesel pode ser utilizado na maioria dos motores modernos sem oferecer qualquer comprometimento de sua durabilidade.

É importante ressaltar que o biodiesel mesmo quando utilizado em mistura com o diesel de petróleo deve atender as especificações independente dos teores empregados.

Segundo Knothe et al. (2006), a qualidade do biodiesel pode ser influenciada por diversos fatores, incluindo a qualidade da matéria-prima, a composição em ácidos graxos do óleo ou gordura animal de origem, o processo de produção, o emprego de outros materiais no processo e parâmetros posteriores a produção. A Tabela 5.6 indica os parâmetros de qualidade do biodiesel produzido por transesterificação alcalina com base no índice de saponificação.

Tabela 5.6 – Parâmetros de qualidade do Biodiesel obtido

<i>Parâmetros</i>	<i>Biodiesel óleo Residual</i>	<i>Resolução ANP N° 45 DE 25/08/2014</i>
<i>Densidade à 20°C (kg/m³)</i>	884,74	850 a 900
<i>Poder calorífico (MJ/kg)</i>	40,152	-
<i>Viscosidade a 40°C (mm²/s)</i>	4,6981	3,0 a 6,0
<i>Índice de Acidez (mgKOH/g)</i>	2,1096	0,5
<i>Refração</i>	1454	-
<i>Estabilidade Oxidativa (h)</i>	5,31/3,69/4,81	Mín 8
<i>Ponto de fulgor (°C)</i>	176	Mín 100
<i>Teor de Umidade (mg/kg)</i>	397,0	Máx 200

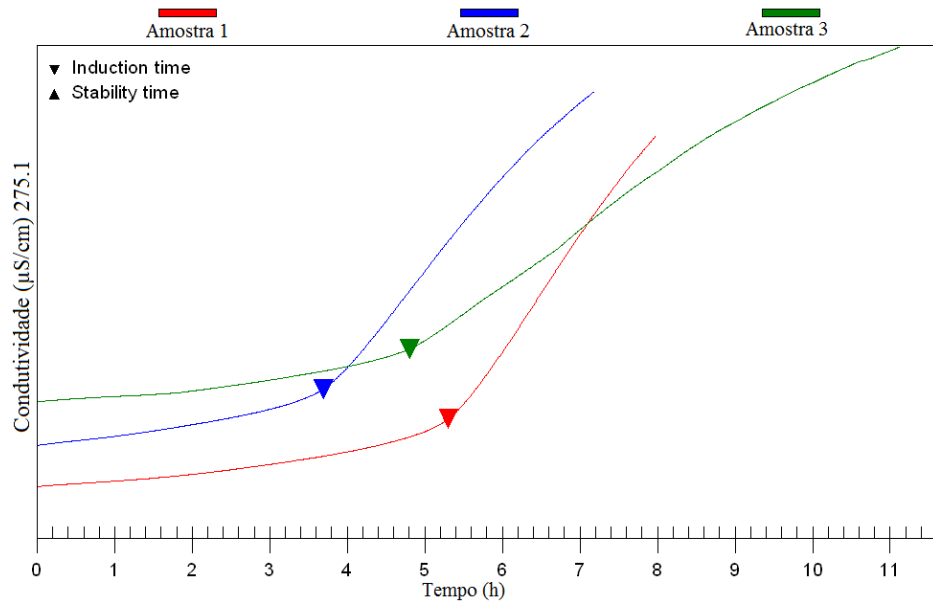
Fonte: Autor (2017).

Como demonstra a Tabela 5.6, nota-se que o biodiesel obtido não atendeu todas as especificações estabelecidas pela agência reguladora. Como pode se observar a densidade à 20 °C, a viscosidade à 40 °C e o ponto de fulgor são parâmetros que satisfazem a norma. A viscosidade e densidade são propriedades que exercem grande influência na circulação e injeção do combustível. Por outro lado, o teor de umidade, o teor de acidez e a estabilidade oxidativa ficaram acima dos valores estabelecidos pela Resolução ANP 45/2014.

O teste de umidade realizado no biodiesel só foi possível após algumas semanas depois de sua produção, o que pode justificar sua desconformidade com a norma, afinal a amostra ficou exposta ao ambiente recebendo umidade. Esse fato pode ser corrigido com uma nova secagem do biodiesel.

A questão da estabilidade a oxidação é um parâmetro que afeta a qualidade do biodiesel em decorrência de longos períodos de armazenamento (KNOTHE, 2006). Por estar muito suscetível a oxidação quando exposto ao ar, a estabilidade oxidativa do biodiesel pode ser melhorada com a adição de agentes antioxidantes que retardam reações indesejáveis. A ANP instituiu um limite mínimo de 8h para que o biodiesel comece a oxidar. Como observado na figura 4.24 a estabilidade oxidativa do biodiesel está em desconformidade com a norma, pois as três amostras apresentaram-se com tempos de indução inferiores a 8 h.

Figura 4.24 – Estabilidade oxidativa do biodiesel obtido com óleo residual



Fonte: Autor (2017).

O poder calorífico de um combustível indica a quantidade de energia desenvolvida pelo combustível por unidade de massa, quando ele é queimado. Como mostrado na Tabela 5.6, o biodiesel apresentou uma proximidade ao poder calorífico do diesel mineral, o que podemos entender como um resultado positivo, pois o poder calorífico dos dois combustíveis são próximos.

5.1.5 Estabilidade oxidativa dos compostos Ionol, BHT e Cardonol hidrogenado

A estabilidade à oxidação é um parâmetro importante para o controle de qualidade do biodiesel. A Tabela 5.7 apresenta os resultados dos testes realizados para três compostos em mistura com o biodiesel. Dos três compostos, dois são de origem sintética (BHT, Ionol) e um derivado da biomassa (Cardonol hidrogenado). Estes agentes antioxidantes possuem a capacidade de controlar e dificultar os processos oxidativos.

Tabela 5.7 – Estabilidade Oxidativa dos compostos Ionol, BHT e Cardonol hidrogenado

<i>Composto</i>	<i>Estabilidade Oxidativa 100 °C (h)</i>	<i>Brasil ANP(2014) (h) mín.</i>
<i>Ionol</i>	Amostra 1 – 7,21	8
	Amostra 2 – 6,42	
<i>BHT</i>	Amostra 1 – 5,37	
	Amostra 1 – 2,62	
<i>Cardonol Hidrogenado</i>	Amostra 2 – 3,17	

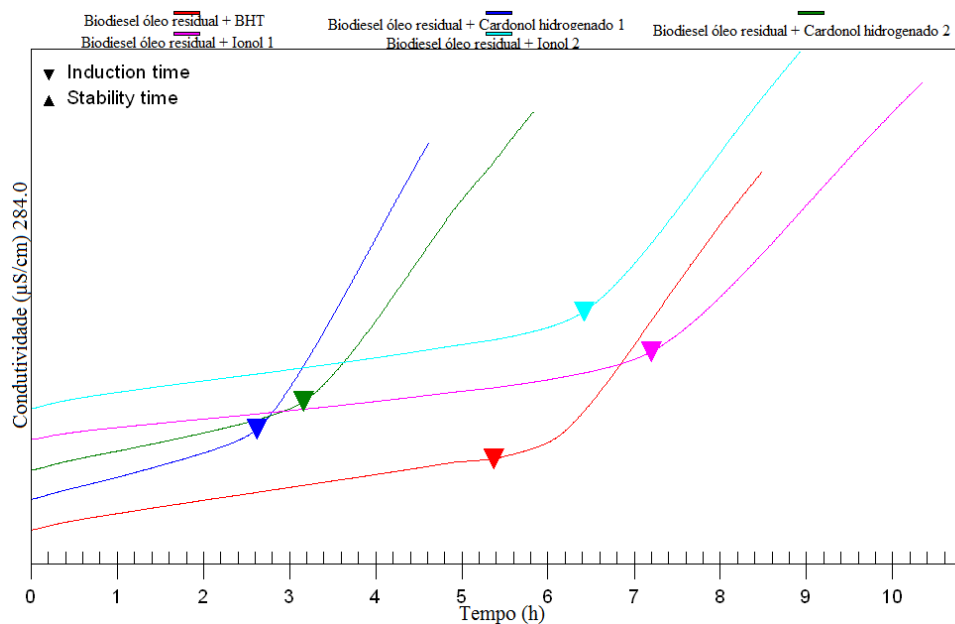
Fonte: Autor (2017).

Pode ser observado que a adição dos antioxidantes BHT e ionol no biodiesel obtido a partir de óleo residual de fritura elevaram consideravelmente a estabilidade oxidativa do biodiesel. No entanto, a adição de Cardonol hidrogenado no biodiesel causou uma redução na sua estabilidade, o qual reduziu numa média de 4,6 h para 2,8 h.

É importante ressaltar que nenhum dos três compostos ao serem adicionados no biodiesel conseguiram atingir o tempo limite de 8 h estabelecido pela ANP. Configurando assim uma baixa estabilidade oxidativa. Um aumento na dosagem aplicada, ou seja, um aumento de proporção na relação massa/massa poderia aumentar a estabilidade oxidativa.

O Ionol é um composto líquido de coloração amarelada e é utilizado como antioxidante em lubrificantes, biodiesel, polímeros entre outros (SANTOS, 2013). No presente trabalho o Ionol foi o composto que apresentou o melhor tempo de indução (7,21h). A Figura 4.25 ilustra a estabilidade oxidativa do biodiesel com os respectivos antioxidantes.

Figura 4.25 – Estabilidade oxidativa do biodiesel adicionado de BHT, Ionol e Cardonol hidrogenado



Fonte: Autor (2017).

Kleinberg et al. (2016) avaliaram a estabilidade à oxidação do sebo bovino sob ação dos antioxidantes comerciais BHT e ionol e obtiveram resultados satisfatórios. Perceberam que o tempo de indução do sebo aumentou com o aumento da dosagem de antioxidante. Destaca ainda que, a adição de 5000 mg/kg do IONOL foi a que apresentou o maior período de indução, como também foi a que apresentou o maior aumento do período de indução em relação à dosagem de 1000 mg/kg.

Santos (2013), estudou o comportamento dos antioxidantes BHT, ionol, cardonol hidrogenado e cardonol alquilado. Os de melhor atuação foram os comerciais, se sobressaindo o BHT e o ionol, respectivamente. Destacou ainda que os aumentos pouco expressivos do tempo de estabilidade oxidativa quando se utilizou o cardonol hidrogenado deve-se provavelmente a ausência de grupamentos substituintes na posição orto e para do anel aromático. Ainda segundo ele, o BHT e o ionol possuem esses grupos ativadores no anel aromático, o que contribui para a melhor deslocalização de elétrons e a estabilização de radicais livres, formado nos processos oxidativos.

6. CONCLUSÃO

O biodiesel produzido a partir de óleo de fritura constitui uma alternativa promissora, pois permite a reutilização de um recurso que seria descartado de forma inadequada no meio ambiente e gera economia na aquisição da matéria-prima.

De acordo com os dados observados pode-se afirmar que o índice de acidez e o teor de saponificação do óleo são parâmetros que se alteram com o passar do tempo e necessitam ser frequentemente monitorados, pois influenciam significativamente nos resultados obtidos. O teor de saponificação do óleo foi reduzindo com o passar do tempo, o que significa que o óleo foi se tornando mais suscetível a saponificar.

O óleo residual de fritura utilizado neste trabalho, mostrou-se não muito adequado para a produção de biodiesel, visto que, os resultados obtidos não ficaram todos de acordo com a norma reguladora.

A produção de biodiesel não foi possível, visto que a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) exige um teor de ésteres de no mínimo 96,5 %. O presente trabalho apresentou conversões entre 70 % e 79 %, mostrando que as metodologias utilizadas não foram satisfatórias e precisam ser analisadas. Porém, a produção de biodiesel utilizando óleo residual como matéria-prima pode se tornar um processo possível, mas requer na maioria dos casos aplicação de etapas de pré-tratamento (neutralização do óleo) assim como adotar outras metodologias (esterificação/transesterificação).

É importante salientar que a lavagem 1 (3 alíquotas de água a temperatura ambiente 1 alíquota a 80 °C) foi a que proporcionou melhores resultados de conversão quando utilizada.

A conversão em ésteres metílicos pode ter sido desfavorecida pela presença do catalisador alcalino homogêneo em meio aos ácidos graxos livres presentes no óleo. Pois, por se tratar de um óleo reutilizado, o mesmo possui altos teores de AGLs que irão favorecer a reação paralela a transesterificação, formando sabão.

Os parâmetros físico-químicos massa específica à 20 °C, viscosidade cinemática à 40 °C e ponto de fulgor apresentaram-se dentro dos limites permitidos pela norma. O poder calorífico do biodiesel ficou próximo ao do diesel de petróleo, o que confere bons resultados. No entanto, o teor de umidade e o índice de acidez apresentaram valores fora do padrão instituído pela ANP/45. Necessitando dessa forma de técnicas que melhorem esses parâmetros. Com relação a estabilidade oxidativa do biodiesel sem o uso de antioxidantes, o mesmo apresentou um tempo inferior ao estabelecido pela norma (8 h).

Conclui-se que, após a adição dos antioxidantes o tempo de indução do biodiesel aumentou para os antioxidantes de origem comercial, BHT e ionol. Ao contrário do observado nestes dois, o cardonol hidrogenado, oriundo da biomassa, diminuiu o tempo de indução do biodiesel, mostrando-se como o agente antioxidante de menor eficiência. Cabe ressaltar que mesmo após a adição dos antioxidantes, o biodiesel não conseguiu atingir o limite mínimo de 8 h estabelecido pela norma reguladora.

O ionol foi o antioxidante que apresentou melhores resultados, elevando o tempo de indução para 7,21 h. Em seguida o BHT com 5,37 h.

REFERÊNCIAS

- ALVES, A. A; PACHECO, B. T. G. **Síntese do biodiesel a partir de óleo residual através da esterificação homogênea dos ácidos graxos livres e transesterificação alcalina.** 2014. 35 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Química, Instituto de Ciência e Tecnologia, Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas/mg, 2014.
- ANP. **Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis,** 2016. Disponível em < http://www.anp.gov.br/wwwanp/images/publicacoes/Anuario_Estatistico_ANP_2016.pdf >. Acesso em: 25/05/2017.
- ANP. **Resolução normativa N° 45 de 25/08/2014,** Especificação do Biodiesel – Regulamento Técnico ANP N° 3 de 2014 – alterada pela Resolução ANP N° 51 de 25/11/2015. Disponível em< <https://www.legisweb.com.br/legislacao/?id=274064>> Acesso em: 12/ 05/2017.
- ARRUDA, P. V.; RODRIGUES, R. C. L. B.; FELIPE, M. G. A. Glicerol: um subproduto com grande capacidade industrial e metabólica. **Analytica**, 26, 56-59, 2007.
- ASTM. American Society for Testing and Materials. Disponível em<<http://www.astm.org/ABOUT/overview.html>> Acesso em: 24/03/2017.
- BARBOZA, Luís Gabriel; THOMÉ, Henrique Vitorio. Reaproveitamento do óleo residual de fritura para obtenção do biodiesel. **Revista em Agronegócios e Meio Ambiente – RAMA,** Maringá, v.3, n.3, p. 323 – 340, set./dez 2010.
- BRANDÃO, K. S. R; MOURA, K. M; SILVA, F. C.; SOUZA, A. G.; CONCEIÇÃO, M. M. da. Estabilidade térmica do sebo bovino e do biodiesel metílico e caracterização físicoquímica. **Revista Biodiesel**, v. 13, p. 34-36, 2007.
- CALIXTO, C. D. **Óleo de quiabo como fonte alternativa para produção de biodiesel e avaliação de antioxidantes naturais em biodiesel etílico de soja.** Dissertação de Mestrado - Universidade Federal da Paraíba: João Pessoa, 2011.
- CASTELANI, A. C. **Estudo da viabilidade de produção do biodiesel, obtido através do óleo de fritura usado.** Mestrado, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2008.
- CHITOLINA CAZZONATTO, Airton; ROCANCOURT, Renan Orley. **Reutilização do óleo Vegetal Residual na Produção de Biodiesel.** 2011. 47 f. TCC (Graduação) - Curso de Tecnólogo em Biocombustíveis, Faculdade de Tecnologia de Piracicaba, Piracicaba, 2011.
- CHRISTOFF, P. **Produção de biodiesel a partir do óleo residual de fritura comercial. Estudo de caso: Guaratuba, litoral paranaense.** 2007. 82 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Desenvolvimento de Tecnologias, Instituto de Tecnologia Para O Desenvolvimento – Lactec Instituto de Engenharia do Paraná - Iep, Curitiba, 2006.
- CORGO e SILVA, S. (2009) Breve Enciclopédia do Biodiesel – Tudo o que precisa de saber, Vida Económica – Editorial SA, Porto.

CORSINI, M. S. da; JORGE, N. Perfil de ácidos graxos e avaliação da alteração em óleos de fritura. **Química Nova**, São Paulo, v. 31, n. 5, p.956-961, 09 abr. 2008.

COSTA, B. J.; OLIVEIRA, S. M. M. **Dossiê técnico: óleo de soja**. Curitiba: [S.n.], 2006. 27 p.

COSTA, N. P. R.; ROSSI, L.F.S. Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras. **Revista Química Nova**, Curitiba - PR, v. 23, n. 4, p.531- 537, 2000.

CRUZ, R. S. P. et al. Biodiesel: uma nova realidade energética no Brasil. **Bahia Análise & Dados Salvador** 2006, 16, (1), 97-106.

DA SILVA, T. O. M. **Síntese e caracterização de biocombustíveis obtidos a partir do arroz e seus derivados**. Mestrado, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.

DE OLIVEIRA, Ricardo Sonsim et al. Avaliação da ação antioxidante de produtos naturais no biodiesel B100 (glycine max). **Engevista**, V. 16, n. 3, p.410-419, Setembro 2014.

DEMIRBAS, Ayhan. **Biodiesel a realistic fuel alternative for diesel engines**. Springer - verlag, London, 2008. 208 p.

DIAS, T. A espera do biodiesel, **Revista e Portal Meio filtrante**, nº 25, Santo André-SP, ano V, 2007.

DIB, Henrique Fernando. **Produção de Biodiesel a partir do óleo residual reciclado e realização de testes comparativos com outros tipos de biodiesel e proporções de mistura de um motor gerador**. Dissertação obtenção de título de mestre, Ilha Solteira (SP), 2010.

DORADO, M. P., OPTIMIZATION of Alkali-Catalyzed Transesterification of Brassica Carinata Oil for Biodiesel Production, **Energy & Fuels**, v.18, p. 77-83, 2004.

ENCARNAÇÃO, A. P. G. **Geração de biodiesel pelos processos de transesterificação e hidroesterificação, uma avaliação econômica**. 2008. 164 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Escola de Química, Universidade Federal de Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

EN14103:2003; Fatty acid methyl esters (FAME) - Determination of ester and linolenic acid methyl esters contents, European Committee for Standardization: Brussels, 2003.

FERNANDES, Manoel Reginaldo. **Formulação de novos combustíveis base diesel: avaliação de desempenho e emissões**. 2011. 138 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal/RN, 2011.

FERNANDES, W. D. R. **Produção de biodiesel a partir de óleo de fritura residual**.2011. 45 f. TCC (Graduação) - Curso de Licenciatura em Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco - Paraná, 2011.

FERRARI, R. A; OLIVEIRA, V. S. da; SCABIO, A; Biodiesel de soja – taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia. Ponta Grossa - PR, 2005. **Química Nova**, Vol. 28, No. 1, 19-23.

FILHO, João Batista da Silva. **Produção de Biodiesel Etílico de Óleos e Gorduras Residuais (OGR) em Reator Químico de Baixo Custo**. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Manaus, 2010.

GALVÃO, I. P. F. C. **Avaliação termoanalítica da eficiência de antioxidantes na estabilidade oxidativa do biodiesel de mamona**. Dissertação de mestrado em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2007, Natal, RN.

GONÇALVES, A. et al. Determinação do índice de acidez de óleos e gorduras residuais para produção de biodiesel. **In: Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel, III, 2009, Brasília/DF.**

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Métodos físico-químicos para análise de alimentos**. iv. ed. São Paulo: IMESP, 2005.

JORGE, N. et al. Alterações físico-químicas dos óleos de girassol, milho e soja em frituras. **Química Nova**, v. 28, n. 6, p. 947 – 951, 2005.

KLEINBERG, Maurício Nunes et al., **Avaliação do uso dos Antioxidantes Comerciais BHT e Ionol na Estabilidade Oxidativa de Sebo Bovino**. *Conex. Ci. e Tecnol.* Fortaleza/CE, v. 10, n. 5, p. 70 - 75, dez. 2016.

KNOTHE, Gerhard et al (Ed.). **Manual do Biodiesel**. São Paulo: Blucher, 2006. 340 p. Tradução de Luis Pereira Ramos.

KULKARNI, M. G. et al. Solid acid catalyzed biodiesel production by simultaneous esterification and transesterification. **Green Chemistry**, v. 8, n. 2, p. 1056 – 1062, 2006.

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

MACHADO, S.A. **Estudo da produção de biodiesel a partir do óleo de macaúba (Acrocomia aculeata) pela rota etílica**. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2013.

MARQUES, M. V.; NACIUK, F. F.; MELLO, A. M. S.; SEIBEL, N. M.; FONTOURA, L. A. M. Determinação do teor de ésteres graxos em biodiesel metílico de soja por cromatografia gasosa utilizando oleato de etila como padrão interno. **Química Nova**, 33(4), p. 978-980. 2010.

MENDES, A.P.C.S. et al., **Emprego de óleos vegetais para fins carburantes**. Belo Horizonte: Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais (CETEC). 1989.

MORAES, Daniele Costa de. **Síntese de biodiesel etílico de girassol utilizando transesterificação alcalina seguido da adição on pot de H₂SO₄**. 2010. 81 f. Dissertação

(Mestrado) - Curso de Química Tecnológica e Ambiental, Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande, 2010.

NUNES, G. F. M. Avaliação da modificação da composição e textura de um produto obtido por transesterificação enzimática da gordura de leite com óleo de soja.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2008.

OLIVEIRA, A.D. et. al. Biodiesel do óleo de pinhão manso degomado por esterificação.

In: CONGRESSO BRASILEIRO DE MAMORA, 4 & SIMPÓSIO INTERNACIONAL DE OLEAGINOSAS ENERGÉTICAS, 1, 2010. João Pessoa. Inclusão Social e Energia: **Anais...** Campina Grande: Embrapa Algodão, 2010.

PALM, Cristina Daniele; TOMASI, Emerson Braz; QUEVEDO, Sibebe Aparecida. Elaboração de uma proposta de coleta e destinação do óleo de fritura em algumas escolas do município de Santa Helena – PR. 2012. 52f. Monografia (Tecnologia em Gestão Ambiental) Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Medianeira, 2012.

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

RABELO, I. D; Estudo de desempenho de combustíveis convencionais associados a biodiesel obtido pela transesterificação de óleo usado em fritura.

Dissertação de Mestrado. Curitiba: CEFET – Centro Federal de Educação Tecnológica do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Tecnologia. 2001.

RABELO, Renata Aparecida; FERREIRA, Osmar Mendes. Coleta seletiva de óleo residual de fritura para aproveitamento industrial. 2008. 21 f. Universidade Católica de Goiás – Engenharia Ambiental. Goiânia, 2008.

RAMIRO, C. A. F; Produção e caracterização do biodiesel: estudo e comportamento de antioxidantes. 2013. 61 f. TCC (Graduação) - Curso de Tecnólogo em Biocombustíveis, Setor Palotina, Universidade Federal do Paraná, Palotina-pr, 2013.

RAMOS, L. P.; KUCEK, K. T.; DOMINGOS, A. K.; WILHELM, H. M., Biodiesel: um projeto de sustentabilidade econômica e sócio-ambiental para o Brasil. Revista Biotecnologia Ciência & Desenvolvimento 2003, 31, 28-37.

RODRIGUES FILHO, Manoel Gabriel. Cardonol e Eugenol modificados - uso como antioxidante no controle do processo oxidativo do biodiesel de algodão. 2010. 121 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2010.

RODRIGUES, K. F.; FRAGA, A. C.; CASTRO NETO, P.; MACIEL, A. J. S.; LOPES, O. C. Potencialidade da gordura de frango como matéria. In: II Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel, 2005, Varginha, MG. **Anais... do II Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel, 2005. v. I. p. 847 851.**

SABOYA, R. M. A; Produção de biodiesel empregando catalisadores nanoestruturados do tipo SBA - 15 modificada com lântanio. 2012. 101 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza - Ceará, 2012.

DOS SANTOS, A. C. et al. Avaliação da estabilidade oxidativa do biodiesel de soja (*Glycine max L.*) na presença de antioxidantes naturais obtidos das folhas de acerola (*Malpighia glabra L.*) utilizando CO₂ supercrítico. **Revista Brasileira de Energias Renováveis**, Paraná, v. 3, n. 8, p.197-210, 27 out. 2014.

SANTOS, F. F. P.; Rodrigues, S.; FERNANDES, F. A. N., Optimization of the production of biodiesel from soybean oil by ultrasound assisted methanolysis. **Fuel Processing Technology** 2009, 90, (2), 312-316.

SANTOS, Francisco Francielle Pinheiro dos. **Avaliação de antioxidantes aplicados à produção de biodiesel**. 2013. 152 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2013.

SERRÃO, Cristiano Trindade et al. Levantamento do destino dado ao óleo de fritura utilizado por vendedores ambulantes no centro comercial de São Luís/MA. **Revista do CEDS**, São Luís, Maranhão, v. 1, n. 4, p.1-11, jan. 2016. Semestral.

SILVA, L. **Estudos de óleo residuais oriundos de processo de fritura e qualificação desses para obtenção de monoésteres (biodiesel)**. Mestrado, Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2008.

SILVA, T. A. R. da; **Biodiesel de óleo residual: produção através da transesterificação por metanólise e etanólise básica, caracterização físico-química e otimização das condições reacionais**. 2011. 151 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia - Minas Gerais, 2011.

SOARES, T.N.S et al. Determinação do índice de acidez em óleos vegetais e gorduras utilizados em bares e restaurantes no litoral da cidade de São Luís – MA. **In: 54° Congresso Brasileiro de Química (CBQ)**. 03 a 07 de Novembro de 2014. Natal / Rio Grande do Norte.

SUAREZ, P. A. Z. M. P.; Meneghetti, M. R.; Wolf, C. R., Transformação de triglicerídeos em combustíveis, materiais poliméricos e insumos químicos: algumas aplicações da catálise na oleoquímica. **Química Nova**. 2007, 30, (3), 667-676.

TEIXEIRA, G. A. A. **Avaliação do tempo de vida útil de biodiesel metílico obtido a partir da mistura de sebo bovino e óleos de soja e babaçu**. Dissertação de mestrado em Química. Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, Pb. 2006.

TEXEIRA, Rogério Danieletto et al., Avaliação do Índice de acidez de óleo submetido a processo de fritura intermitente. **In: 34° Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (Química para um mundo melhor)**. Florianópolis – SC, 23 a 26 de Maio de 2011.

VANUZA O. dos Santos. et al., **Avaliação do potencial de coleta de óleo de fritura residual para produção de biodiesel na cidade de Manaus**. Universidade Federal do Amazonas. 33ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. São Paulo, 2010.

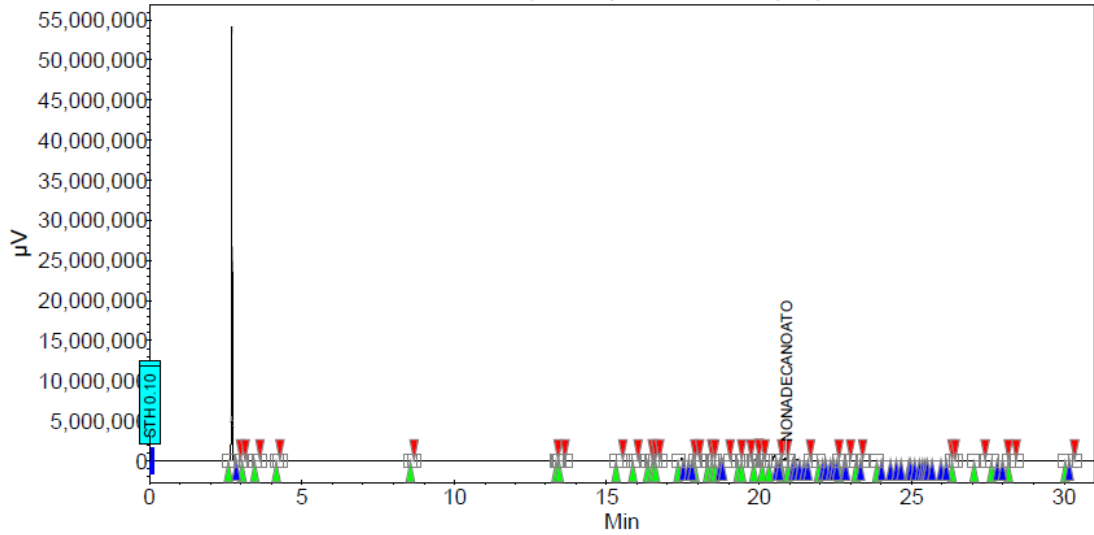
VIEIRA, S. S. **Produção de biodiesel via esterificação de ácidos graxos livres utilizando catalisadores heterogêneos ácidos**. 2011. 117 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Agroquímica, Universidade Federal de Lavras, Lavras - Minas Gerais, 2011.

WANG, Y. et al. Preparation of biodiesel from waste cooking oil via two-step catalyzed process. **Energy Conversion and Management**, v. 48, n. 1, p.184-188, 2006.

WUST, E. **Estudo da viabilidade técnico-científica da produção de biodiesel a partir de resíduos gordurosos**. 2004. 113 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Centro de Ciências Tecnológicas, Universidade Regional de Blumenau - URB, Blumenau, 2004.

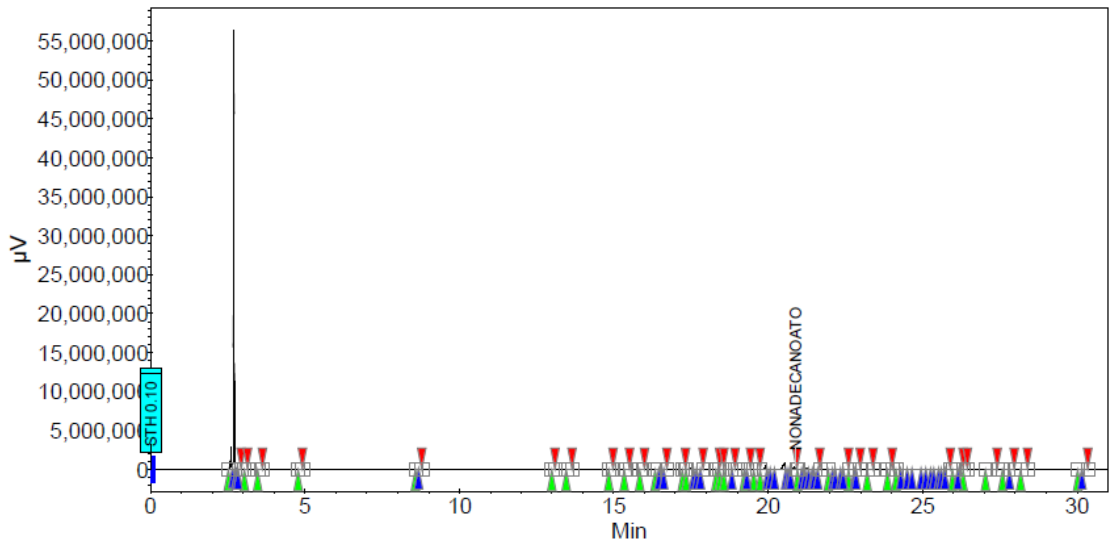
APÊNDICES

Apêndice A. Cromatograma Biodiesel de óleo residual por transesterificação alcalina (0,6% KOH/ lavagem 1).



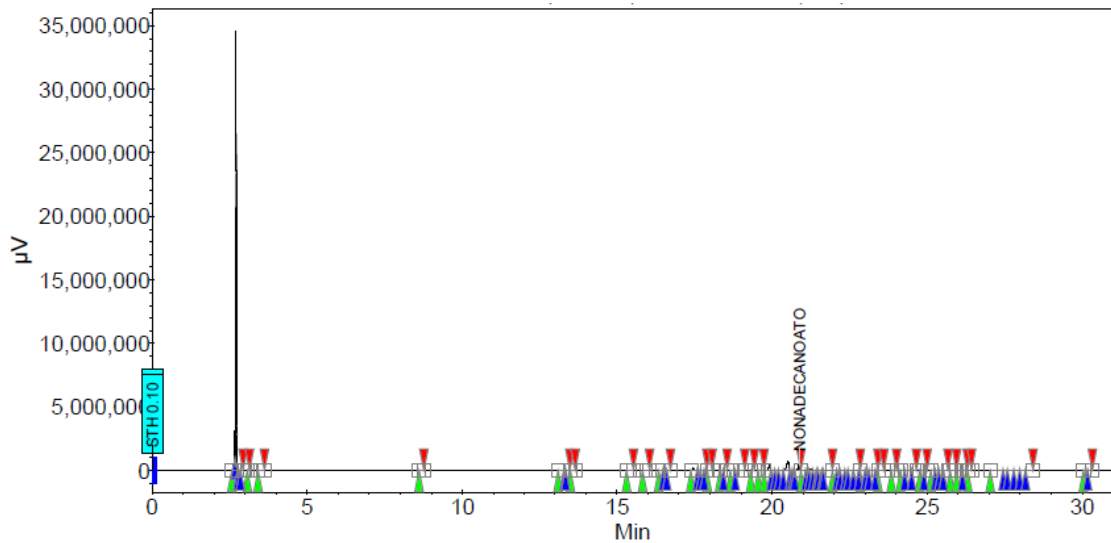
Fonte: Autor (2017).

Apêndice B. Cromatograma Biodiesel de óleo residual por transesterificação alcalina (0,6% KOH/ lavagem 2).



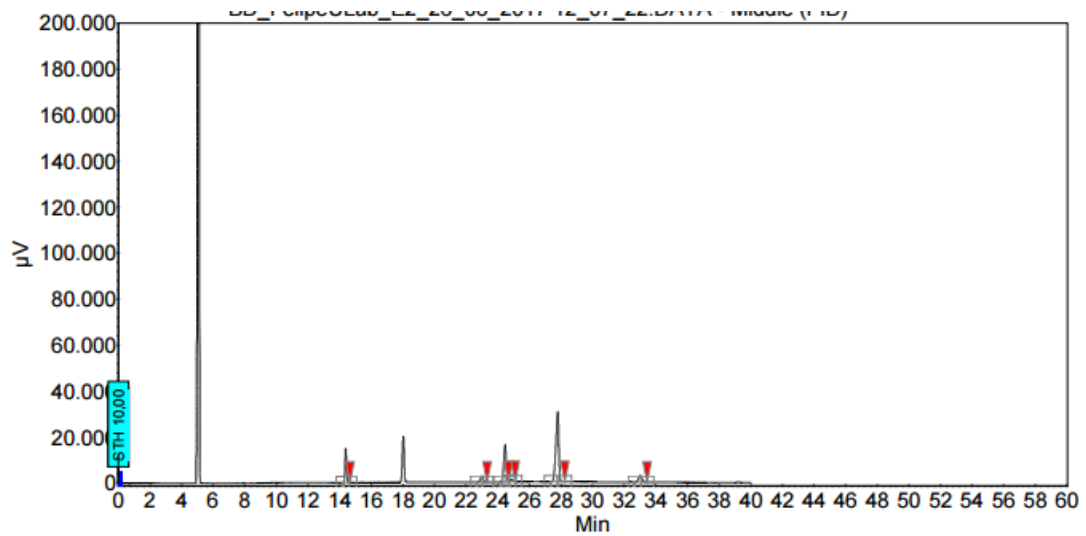
Fonte: Autor (2017).

Apêndice C. Cromatograma Biodiesel de óleo residual por transesterificação alcalina (1% KOH/ lavagem 2).



Fonte: Autor (2017).

Apêndice D. Cromatograma Biodiesel de óleo residual por transesterificação alcalina com base no teor de saponificação (0,6% KOH/ lavagem 1).



Fonte: Autor (2017).