



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

**PROGRAMA MULTI - INSTITUCIONAL DE DOUTORADO EM
QUÍMICA - UFG/UFMS/UFU**

TESE DE DOUTORADO

**“BIODIESEL DE ÓLEO RESIDUAL: PRODUÇÃO
ATRAVÉS DA TRANSESTERIFICAÇÃO POR
METANÓLISE E ETANÓLISE BÁSICA,
CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA E
OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES REACIONAIS”**

TATIANA APARECIDA ROSA DA SILVA

**UBERLÂNDIA, MG
DEZEMBRO - 2011**



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO MULTI-INSTITUCIONAL
DE DOUTORADO EM QUÍMICA - UFG/UFMS/UFU**

TESE DE DOUTORADO

**“BIODIESEL DE ÓLEO RESIDUAL: PRODUÇÃO ATRAVÉS DA
TRANSESTERIFICAÇÃO POR METANÓLISE E ETANÓLISE
BÁSICA, CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA E
OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES REACIONAIS”**

TATIANA APARECIDA ROSA DA SILVA

Tese apresentada ao Programa Multi-institucional de Doutorado em Química da UFG/UFMS/UFU, como parte das exigências para obtenção do título de Doutora em Química

Orientador: Prof. Dr. Manuel Gonzalo Hernández-Terrones

Co-Orientador: Prof. Dr. Waldomiro Borges Neto

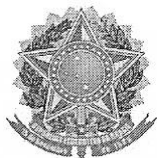
UBERLÂNDIA, MG

DEZEMBRO – 2011

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFU – MG, Brasil

- S586b Silva, Tatiana Aparecida Rosa da, 1982-
 Biodiesel de óleo residual : produção através da transesterificação por metanólise e etanólise básica, caracterização físico-química e otimização das condições reacionais / Tatiana Aparecida Rosa da Silva. - 2011.
 151 f. : il.
- Orientador: Manuel Gonzalo Hernández-Terrones.
 Co-orientador: Waldomiro Borges Neto.
- Tese (doutorado) – Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Química.
 Inclui bibliografia.
1. Química - Teses. 2. Biodiesel - Teses. I. Hernandez-Terrones, Manuel Gonzalo. II. Borges Neto, Waldomiro. III. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Química. IV. Título.

CDU: 54



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



Ata da defesa de TESE DE DOUTORADO junto ao Programa Multi-institucional de Doutorado em
Química das Universidades Federais de Goiás, Mato Grosso do Sul e de Uberlândia
DEFESA DE TESE DE DOUTORADO EM QUÍMICA, NÚMERO 14/COPGQ.

DATA: 9/12/2011

DISCENTE: Tatiana Aparecida Rosa da Silva

MATRÍCULA: 97153

TÍTULO DO TRABALHO: Biodiesel de óleo residual: produção através da transesterificação por metanólise e etanólise básica, caracterização físico-química e otimização das condições reacionais.

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Química

LINHA DE PESQUISA: Química de produtos naturais

PROJETO DE PESQUISA DE VINCULAÇÃO: Inovações nos processos de produção de biodiesel e subprodutos – Núcleo integrado de pesquisa, desenvolvimento e inovação de biocombustíveis em Minas Gerais.

Às quinze horas do dia nove de dezembro do ano dois mil e onze, no Auditório B do Bloco 50-A, Campus Santa Mônica, reuniu-se a Banca Examinadora composta pelos Professores Doutores: Luiz Carlos Moutinho Pataca, do CETEC – Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais; Patrícia Valderrama, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná; Ricardo Reis Soares, da Faculdade de Engenharia Química da UFU; Hugo de Souza Rodrigues, da FACIP/UFU, Campus do Pontal e Waldomiro Borges Neto, professor co-orientador e presidente da mesa, em substituição ao orientador, Manuel Gonzalo Hernández-Terrones. Iniciando os trabalhos, o presidente da mesa apresentou a candidata e a Banca Examinadora, agradeceu a presença do público e discorreu sobre as normas e critérios para a realização desta sessão, baseadas na Norma Interna nº 02/2010/COPGQ. Em seguida, o presidente da mesa concedeu a palavra à candidata para a exposição do seu trabalho e, em sequência, aos examinadores, em ordem sucessiva, para arguir a apresentadora. A duração da apresentação e o tempo de arguição e resposta deram-se conforme as normas do Programa. Ultimada a arguição, desenvolvida dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu os conceitos finais e A provou a candidata. Por sugestão da Banca Examinadora, o título do trabalho será mantido.

Esta defesa de Tese de Doutorado é parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor. O competente diploma será expedido após cumprimento do estabelecido nas normas do Programa, legislação e regulamentação internas da UFU, em especial do artigo 55 da resolução 12/2008 do Conselho de Pós-graduação e Pesquisa da Universidade Federal de Uberlândia. Nada mais havendo a tratar, deu-se por encerrada a sessão às 19 horas e 20 minutos e lavrada a presente ata, que após ser lida e aprovada, foi assinada pela Banca Examinadora.

Luiz Carlos Moutinho Pataca
Prof. Dr. Luiz Carlos Moutinho Pataca – CETEC

Patrícia Valderrama
Profª Dra. Patrícia Valderrama – UTFPR

Ricardo Reis Soares
Prof. Dr. Ricardo Reis Soares – FEQUI/UFU

Hugo de Souza Rodrigues
Prof. Dr. Hugo de Souza Rodrigues – UFU/Pontal

Waldomiro Borges Neto
Prof. Dr. Waldomiro Borges Neto – IQUFU
Co-Orientador

O Tempo Certo

*De uma coisa podemos ter certeza: de nada adianta querer
apressar as coisas.*

*Tudo vem ao seu tempo, dentro do prazo que lhe foi previsto.
Mas a natureza humana não é muito paciente.*

Temos pressa em tudo!

*Aí acontecem os atropelos do destino, aquela situação que você
mesmo provoca, por pura ansiedade de não aguardar o tempo
certo.*

*Mas alguém poderia dizer:
- Mas qual é esse tempo certo?*

*Bom, basta observar os sinais. Geralmente quando alguma coisa
está para acontecer ou chegar até sua vida, pequenas
manifestações do cotidiano, enviarão sinais indicando o caminho
certo. Pode e com certeza, o sincronismo se encarregará de colocar
você no lugar certo, na hora certa, no momento certo, diante da
situação ou da pessoa certa!*

Basta você acreditar, pois nada acontece por acaso!

Dedico mais esta vitória primeiro a Deus, ao meu amado filho Vinícius, que veio como presente de Deus, ao meu marido Marco Polo e aos meus pais João e Fátima, vocês são a minha fortaleza para conseguir vencer!!!

Amo vocês!!!

Agradecimentos

Primeiramente, a Deus por me iluminar e me dar saúde e forças para vencer sempre. Aos meus pais que sempre sonharam em ter uma filha doutora, eis aqui o fruto da excelente educação que vocês me deram.

A você príncipe da mamãe, obrigado por chegar nesta fase da minha vida, você é a minha alegria e inspiração. Ao meu esposo Marco Polo pela ajuda incondicional.

Aos meus familiares que se orgulham da minha vitória.

A todos que sempre torceram por mim, a “Marildinha” pelas palavras sábias e ditas nos dias e momentos certos, a Ângela pelos conselhos sempre experientes, a Mayta pela atenção e boa vontade.

Aos meus amigos pela admiração, como Vanessa, Silvia, Sabrina, Diego e em especial ao Douglas que sempre me apoiou e ajudou muito para conclusão deste trabalho.

Aos companheiros LABIQ-UFU pelo apoio e prestatividade. Aos colegas de laboratório ter sido sempre companheiros e pelos momentos de brincadeira no decorrer dos acertos e erros. Aos funcionários e companheiros do IQUFU pela presteza.

Aos meus professores que contribuíram para minha formação e que sempre deram conselhos, em especial ao meu orientador Manuel por sempre acreditar na minha competência, a Waldomiro pelas contribuições e a eterna Tia Ângela pelo exemplo de ser humano que ela é.

Ao CNPQ pela bolsa concedida.

E a todos que direta ou indiretamente contribuíram para este trabalho que foi puro produto de um grande esforço e que gerou um brilhante resultado e imensos aprendizados.

OBRIGADA!!!

ÍNDICE GERAL

RESUMO	i
ABSTRACT	iii
LISTA DE SIGLAS	iv
LISTA DE TABELAS	v
LISTA DE FIGURAS	vii
1. JUSTIFICATIVAS	1
2. INTRODUÇÃO	3
2.1. Problemática do Petróleo	3
2.2. Biocombustíveis e Seu Histórico	6
2.3. Programas Sócio-Econômicos de Incentivo à Produção de Biodiesel	8
2.3.1. Programa Nacional de Produção de Biodiesel	9
2.3.2. Selo Combustível Social e Agricultura Familiar	10
2.4. Biodiesel	11
2.5. Especificação do Biodiesel e Suas Propriedades	13
2.6. Cenário do Biodiesel no Brasil e Mundo	14
2.7. Matérias Primas Para a Produção de Biodiesel	17
2.7.1. Óleos e Gorduras	17
2.7.2. Principais Matérias Primas Utilizadas no Brasil	19
2.8. Utilização do Óleo Residual para Produção de Biodiesel	23
2.8.1. Descarte do Óleo Residual	23
2.8.2. Biodiesel a Partir de Óleo Residual	26
2.9. Processos de Produção de Biodiesel	29
2.9.1. Reação de Transesterificação	30
2.9.2. - Mecanismo para a Transesterificação Alcalina	32
2.9.3. - Mecanismo para a Transesterificação e Esterificação Ácida	34
2.9.4. Biodiesel Produzido por Catálise Homogênea Utilizando Óleo Residual ..	36
2.9.5. Variáveis da Transesterificação que Influenciam no Rendimento Reacional	43
2.9.5.1. Composição em ácidos graxos	43
2.9.5.2. Razão molar, Temperatura, Tempo e Rotação	44
2.9.5.3. Tipos de Catalisadores	45

2.9.5.4. Umidade.....	46
2.9.5.5. Índice de Acidez.....	47
2.9.5.6. Tipos de Álcool.....	49
2.10. Planejamento Experimental Estatístico.....	50
2.11. Coeficiente Expansão Térmica e Densidade	52
3. OBJETIVOS	54
4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	55
4.1. Reagentes, Materiais e Equipamentos.....	55
4.2. Produção do Biodiesel.....	55
4.2.1. Catálise Alcalina	56
4.2.2. Catálise Ácida	57
4.3. Estudo da Secagem do Biodiesel	57
4.4. Caracterização Físico-Química para o Óleo Residual e para o Biodiesel	58
4.4.1. Determinação da cor ASTM.....	59
4.4.2. Índice de Acidez.....	59
4.4.3. Índice de Peróxidos	60
4.4.4. Índice de Saponificação.....	61
4.4.5. Teor de Água	62
4.4.6. Densidade à 20 ⁰ C	62
4.4.7. Viscosidade Cinemática a 40°C	63
4.4.8. Ponto de Fulgor.....	64
4.4.9. Estabilidade à Oxidação	65
4.4.10. Determinação do resíduo de carbono	65
4.4.11. Glicerina Livre	66
4.5. Algoritmo e Coeficiente de Expansão Térmica	67
4.6. Otimização das condições reacionais	67
4.7. Caracterização por Análise Térmica, FTIR e Cromatografia	68
4.7.1. Análise Térmica - TGA/DTA.....	68
4.7.2. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) ...	69
4.7.3. Cromatografia de Camada Delgada	69
4.7.4 Cromatografia Gasosa	70
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	71
5.1. Caracterização físico-química do óleo residual	71

5.2. Caracterizações físico-químicas dos biodieseis obtidos na transesterificação alcalina.....	72
5.3. Estudo da Secagem do Óleo Residual e do Biodiesel	76
5.4. Coeficiente de Dilatação Térmica e Algoritmo Matemático	79
5.4.1. Determinação do Coeficiente de Dilatação Térmica.....	80
5.4.2 – Determinação do algoritmo para a correção da densidade	84
5.4.3. Aplicação do Algoritmo e sua Importância Financeira.....	88
5.5. Otimização da Catálise Básica da Rota Etílica	90
5.6. Otimização da Catálise Básica Rota Metílica	97
5.7. Estudo do Rendimento da Reação Através da Variação do Índice de Acidez ..	103
5.8. Catálise Ácida Metílica	106
5.9. Caracterização dos Biodieseis Produzidos por TGA, FTIR e Cromatografia ...	109
5.9.1. Análise Térmica (TGA e DTA)	109
5.9.2. Espectroscopia do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) .	112
5.9.3. Cromatografias.....	113
5.9.3.1. Cromatografia de Camada Delgada(CCD ₁).....	113
5.9.3.2. Cromatografia Gasosa (CG)	114
6. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....	116
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	119
8. ANEXOS	131

RESUMO

Atualmente os problemas ambientais requerem uma tomada de atitude por parte da humanidade no sentido de minimizar a poluição ambiental. Uma maneira de desacelerar tal perturbação é a utilização de combustíveis menos poluentes, como os biocombustíveis. Dentro dessa vertente este trabalho contribui através do estudo da produção de biodiesel através do reaproveitamento do óleo de fritura, pois o descarte indevido do óleo gera resíduos sólidos prejudiciais ao meio ambiente.

No presente trabalho descreve-se a obtenção de biodiesel proveniente da transesterificação do óleo de fritura através da catálise básica, via rotas etílica e metílica. O biodiesel teve suas propriedades físico-químicas estudadas e suas variáveis de reação otimizadas.

Através da técnica de coeficientes de dilatação térmica dos biodieseis metílicos e etílicos e os correspondentes algoritmos matemáticos, para cada um dos biodieseis pode observar diferenças significativas entre os modelos matemáticos estabelecidos confrontados com os resultados pressupostos pela norma EN 14214.

Para a otimização das condições reacionais estudo-se as variáveis: razão molar (RM), rotação, tempo de reação, tipo de catalisador, concentração de catalisador e temperatura. Para o biodiesel metílico as duas últimas variáveis citadas, são as que revelaram maior importância operacional, enquanto que para o biodiesel etílico a concentração de catalisador e o tempo são mais relevantes. As condições de rendimento máximo determinado pelo planejamento fatorial foram: hidróxido de potássio (KOH) como catalisador; RM de álcool:óleo 7:1; rotação de 80 rpm; concentração do catalisador de aproximadamente 1,7% (m/m); temperatura de 48 °C, para o biodiesel metílico, e 30 °C, para o biodiesel etílico, e tempo de reação de 30 min, para biodiesel etílico, e 60 min, para biodiesel metílico. O processo apresenta uma tolerância para as variáveis de maior influência sobre a reação, o que significa que pequenas variações quantitativas individuais das condições não afetam significativamente o rendimento global. O teor de ácidos graxos livres altera o rendimento da reação, sendo a etanolise mais sensível a esta variável.

Quanto às caracterizações feitas ambos biodieseis satisfizeram as exigências da Agência Nacional de Petróleo. A análise termogravimétrica mostrou a perda de massa

juntamente com a volatilização e decomposição da amostra. O infravermelho revelou as principais bandas referentes aos ésteres metílicos e etílicos.

A cromatografia confirmou a transformação dos triglicerídeos em ésteres, com alto teor de ésteres de 99,99%, sendo a principal composição em ésteres do ácido linoléico de aproximadamente 46%, semelhante ao óleo de soja.

PALAVRAS-CHAVE: Biodiesel, Óleo residual e Otimização

ABSTRACT

Today's environmental problems require action on the part of mankind to minimize environmental pollution. One way to slow down such disturbance is the use of "clean" fuels like biofuels. Within this scope this work contributes by studying the production of biodiesel through the reuse of frying oil, which generates harmful waste.

The present work was the transesterification of biodiesel from used frying oil by basic catalysis, via ethyl and methyl routes. Biodiesel has its physico-chemical variables studied and their optimal reaction.

Through the technique of thermal expansion coefficients of methyl and ethyl biodiesels and the corresponding mathematical algorithms for each of biodiesels can observe significant differences between the mathematical models established assumptions compared to the results by EN 14214.

The optimization of reaction conditions studied the variables: molar ratio (RM), speed, reaction time, catalyst type, catalyst concentration and temperature. Methyl biodiesel from frying oil (BMR) for the last two mentioned are the ones that were more operational importance, while for the ethyl biodiesel from frying oil (BER) of catalyst concentration and time are more relevant. The conditions of maximum yield were determined by factorial design: potassium hydroxide (KOH) as catalyst; RM de 7:1 alcohol:oil; rotation of 80 rpm, catalyst concentration of about 1.7% (m/m), temperature 48 ° C for the BMR, and 30 °C for the BER, and reaction time of 30 minutes for BER, and 60 minutes for BMR. The process sets a tolerance for the variables of greatest influence on the reaction, which means that small quantitative variations of individual conditions do not affect the overall yield. The content of free fatty acids changes the reaction yield, ethanolysis being more sensitive to this variable.

The characterizations made to specifications for both biodiesel met the requirements of National Petroleum Agency (ANP). The thermogravimetric analysis showed the weight loss along with the volatilization and decomposition of the sample. The infrared showed the main bands related to methyl and ethyl esters.

Chromatography confirmed the transformation of triglycerides into esters with high ester content of 99.99%. As the main composition of linoleic acid esters of about 46%, similar to soybean oil.

KEYWORDS: Biodiesel, Residual oil and Optimization

LISTA DE SIGLAS

ABIOVE	→ Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais
AGL	→ Ácidos graxos livres
ANP	→ Agência Nacional do Petróleo
AOCS	→ American Oil Chemists Society
ASTM	→ American Society for Testing and Materials
BER	→ Biodiesel etílico de óleo residual
BMR	→ Biodiesel metílico de óleo residual
CCD ₁	→ Cromatografia de camada delgada
CCD ₂	→ Delineamento de composto central
d	→ Densidade final
d ₀	→ Densidade inicial
DTA	→ Análise Térmica Diferencial
EN	→ Norma européia
FTIR	→ Espectroscopia do Infravermelho com Transformada de Fourier
CG	→ Cromatografia Gasosa
IA	→ Índice de acidez
LABIQ-UFU	→ Laboratório de Biocombustíveis - Universidade Federal de Uberlândia
MAPA	→ Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento
OR	→ Óleo residual
P&D	→ Pesquisa e Desenvolvimento
PNPB	→ Programa Nacional de Produção de Biodiesel
PRÓ-ÁLCOOL	→ Programa Nacional do Alcool
RM	→ Razão Molar
T	→ Temperatura final
T ₀	→ Temperatura inicial
TGA	→ Análise Termogravimétrica
L	→ Litros

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Qualidade do biodiesel versus desempenho do motor	14
Tabela 2. Composição típica de alguns óleos e gorduras, em ácidos graxos.	18
Tabela 3. Características de algumas culturas de oleoginosas e gordura animal com potencial de uso energético	19
Tabela 4. Especificações do óleo diesel e do biodiesel do óleo de frituras.....	27
Tabela 5. Propriedades complementares atribuídas ao biodiesel em comparação ao óleo diesel comercial.	28
Tabela 6. Parâmetros e normas para caracterização físico-química de biodieseis	58
Tabela 7. Propriedades físico-químicas do óleo residual.....	71
Tabela 8. Propriedades físico-químicas do biodiesel metílico obtido por transesterificação alcalina do óleo residual.	73
Tabela 9. Propriedades físico-químicas do biodiesel etílico obtido por transesterificação alcalina do óleo residual.	74
Tabela 10. Determinação do teor de umidade do BMR e BER refinado submetidos a métodos utilizando sais secantes.	76
Tabela 11. Determinação do teor de umidade do BMR e BER refinado submetidos a métodos utilizando estufa e rota evaporador.....	78
Tabela 12. Valores medidos da densidade em função da temperatura do biodiesel metílico e etílico de óleo residual, BMR e BER.	80
Tabela 13. Valores usados em cada nível das variáveis estudadas na transesterificação do BER no planejamento experimental	91
Tabela 14. Matriz do planejamento fatorial 2^{6-2} para o BER	91
Tabela 15. Matriz do planejamento composto central para o BER	93
Tabela 16. Condições operacionais para a reação de transesterificação etílica do OR..	96
Tabela 17. Caracterização físico-química do BER otimizado.....	96
Tabela 18. Valores usados em cada nível das variáveis estudadas na transesterificação do BMR no planejamento experimental.	97
Tabela 19. Matriz do planejamento fatorial 2^{5-1} para o BMR.	97
Tabela 20. Matriz do planejamento composto central para o BMR.	99
Tabela 21. Condições operacionais para a reação de transesterificação metílica do OR	102

Tabela 22. Caracterização físico-química do BMR otimizado.....	102
Tabela 23. Rendimento da reação de transesterificação em função do índice de acidez	103
Tabela 24. Valores usados em cada nível das variáveis estudadas na esterificação do óleo residual no planejamento experimental.....	106
Tabela 25. Matriz do planejamento fatorial 2^{6-2} para o esterificação do óleo residual	107
Tabela 26. Valores escolhidos para esterificação do óleo residual.....	108
Tabela 27 . Composição percentual de ácidos graxos nas amostras de biodiesel.	115
Tabela 28 . Composição percentual de ácidos graxos para o óleo de soja.	115

LISTA DE FIGURAS

Figura. 1. Projeção da demanda energética mundial até 2015	5
Figura. 2. Oferta Mundial de Energia por combustível em 2010. Total: 11,741 milhões de toneladas equivalentes de petróleo.....	5
Figura. 3. Gráfico das fontes de energia renovável e não renovável no Brasil 2010	15
Figura. 4. Previsão evolução do marco regulatório do biodiesel no Brasil.....	15
Figura. 5. Exemplos de ácidos graxos de ocorrência natural	18
Figura 6. Principais Matérias-Primas Utilizadas na Produção de Biodiesel no Brasil em 2010.....	20
Figura 7. Capacidade de Processamento de Óleos Vegetais, por Unidade da Federação, 2008	21
Figura 8 . Produção de óleos vegetais e tendências regionais brasileiras	22
Figura 9 . Reação de transesterificação dos triglicerídeos com alcoóis.....	30
Figura 10. Mecanismo da transesterificação metanólica do óleo catalisada por base ..	32
Figura 11. Hidrólise dos triglicerídeos para formar AGL	33
Figura 12. Mecanismo de saponificação dos triglicerídeos	33
Figura. 13. Mecanismo de reação de transesterificação metílica via catálise ácida.....	34
Figura. 14. Mecanismo de reação de esterificação metílica.....	35
Figura. 15. Esquema geral da produção de biodiesel via catalise básica	55
Figura. 16. Colorímetro Orbeco-Hellige para determinação de cor ASTM	59
Figura. 17. Aparelho de Karl Fischer utilizado para determinação de água nos óleos e biodieseis.....	62
Figura. 18. Analisador de viscosidade automático utilizado para determinação de viscosidade do óleo e dos biodieseis.....	63
Figura. 19. Aparelho para determinação do Ponto de fulgor	64
Figura. 20. (A) Analisador de estabilidade oxidativa marca Metrohm; (B) Esquema de funcionamento do Biodiesel Rancimat 873	65
Figura. 21. Analisador de densidade automático utilizado para determinação de densidade nos óleos e biodieseis	67
Figura. 22. Equipamento para análise de TGA e DTA.....	68
Figura. 23. (A) Espectrofotômetro FTIR e (B) acessório de ATR	69
Figura. 24. Cromatógrafo a gás da Agilent Technologies	70
Figura. 25. Processo de produção de biodiesel de óleo residual	72

Figura. 26. Comparativo de cor entre o óleo residual e o biodiesel formado	73
Figura. 27. Porcentagem de água retirada em cada processo para o BMR.....	77
Figura. 28. Porcentagem de água retirada em cada processo para o BER.....	78
Figura. 29. Porcentagem de água retirada em cada processo para os biodieseis.....	79
Figura 30. Gráfico para determinação do coeficiente de dilatação térmica do biodiesel etílico.....	81
Figura 31. Resíduo versus valor previsto para os dados da Figura 30.....	82
Figura. 32. Gráfico para determinação do coeficiente de dilatação térmica do biodiesel metílico.....	83
Figura. 33. Resíduo versus valor previsto para os dados da Figura 32.....	83
Figura 34. Regressão linear da densidade versus temperatura do biodiesel (A) metílico e (B) etílico de óleo residual.....	85
Figura. 35. Resíduo versus valor previsto para os dados do biodiesel metílico de OR.	86
Figura. 36. Resíduo versus valor previsto para os dados do biodiesel etílico de OR....	86
Figura. 37. Distribuição dos resíduos em torno da reta que indica normalidade do biodiesel metílico.....	87
Figura 38. Distribuição dos resíduos em torno da reta que indica normalidade do biodiesel etílico.....	87
Figura 39. Gráfico de pareto resultante do planejamento fatorial fracionado no rendimento da reação de transesterificação etílica do óleo residual.....	92
Figura 40. Rendimento percentual do BER observado no experimento vs valor previsto no modelo de regressão.....	94
Figura 41. Superfície de resposta para o tempo vs a concentração de catalisador.	95
Figura 42. Gráfico de contorno para o tempo vs a concentração de catalisador.	95
Figura 43. Gráfico de pareto resultante do planejamento fatorial fracionado no rendimento da reação de transesterificação metílica do óleo residual.	98
Figura 44. Rendimento percentual do BMR observado no experimento vs valor previsto no modelo de regressão.	100
Figura 45. Superfície de resposta para concentração de catalisador vs temperatura.	101
Figura 46. Gráfico de contorno para a concentração de catalisador vs temperatura. .	101
Figura 47. Gráfico do rendimento da reação de transesterificação do BMR vs IA do óleo usado	104

Figura 48. Gráfico do rendimento da reação de transesterificação do BER vs IA do óleo usado	105
Figura 49. Gráfico de pareto resultante do planejamento fatorial fracionado na porcentagem de esterificação do óleo residual	108
Figura 50. Gráfico da TGA e DTA para o óleo residual.....	110
Figura 51. Gráfico da TGA e DTA para o biodiesel metílico.....	110
Figura 52. Gráfico da TGA e DTA para o biodiesel etílico.....	111
Figura 53. Espectro do FTIR para o óleo residual e os biodieseis.	113
Figura 54. Cromatografia de camada delgada para o óleo (1), BMR (2) e o BER (3).	114

1. JUSTIFICATIVAS

Nos últimos anos a procura por combustíveis renováveis tem aumentado muito, seja pelo crescente preço do petróleo ou pela preocupação com o meio ambiente, devido às mudanças climáticas induzidas pelo uso de combustíveis fósseis, tornando as fontes renováveis de energia extremamente importantes ¹⁻⁴.

Neste contexto, o biodiesel assume um papel de destaque, principalmente no Brasil, apresentando vantagens econômicas, sociais e ambientais. Em termos econômicos, a vantagem da rota etílica em relação à metílica para a produção de biodiesel é a oferta do álcool etílico em todo território nacional, possibilitando com isso custos diferenciados de fretes para o abastecimento do etanol. Também com etanol têm-se um combustível ecológico correto, com ambas as fontes – álcool e óleo – sendo renováveis. Apesar disso, a produção de biodiesel com metanol é mais rápida (ocorre a separação da glicerina dos ésteres com maior facilidade) e com menor custo operacional ⁵⁻⁶.

No campo ambiental, apesar do aumento da emissão dos compostos nitrogenados, o biodiesel proporciona a redução de poluentes como materiais particulados, monóxido de carbono, hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (compostos cancerígenos) e óxidos de enxofre em relação ao diesel do petróleo. O papel do biodiesel é trazer benefícios, contribuindo ainda para a longevidade e eficiência dos motores a diesel, atendendo a mercados que requeiram um combustível mais limpo e seguro ¹⁻⁶.

Assim, a redução do custo da matéria-prima utilizada na produção de biodiesel torna-se essencial. Matérias-primas baratas como óleos e gorduras residuais têm atraído a atenção de produtores de biodiesel devido ao seu baixo custo. A reciclagem do óleo de fritura como biocombustível não somente retiraria um composto indesejado do meio ambiente, mas também permitiria a geração de uma fonte de energia alternativa, renovável e menos poluente, constituindo-se, assim, em um forte apelo ambiental. Por esta razão, o biodiesel tem se tornado um dos mais importantes biocombustíveis, não apenas devido à produção oriunda de diversas oleaginosas, mas principalmente pela análise da possibilidade de reaproveitamento de gordura animal (“sebo”) ou óleos residuais (“óleo de cozinha usado”) para obtenção do óleo combustível, transformando o que seria resíduo descartável em fonte de energia.

O emprego de óleos usados para produção de biodiesel transforma esse importante resíduo em matéria-prima, uma vez que representa uma alternativa potencialmente barata e ambientalmente correta, devido à origem renovável do óleo vegetal, além de ter destino nobre, pois não são descartados de maneira incorreta. Embora tenha valor agregado, parte desses óleos é encaminhada a rede de esgoto, lixões, aterros sanitários, solos e cursos d'água, o que gera problemas tanto para a fauna quanto para a flora. Isto quer dizer que, ao analisar os efeitos causados ao meio ambiente, é possível aliar o destino correto do óleo residual à produção de biodiesel, que é consideravelmente menos poluente que o óleo diesel⁷.

Diante de todo este contexto é que veio a motivação para a realização deste trabalho que envolve desde a etapa da reciclagem do óleo residual de fritura, passando pela produção e caracterização do biodiesel com essa matéria-prima e, por fim, sua utilização em um motor diesel que aciona um gerador de eletricidade.

Faz parte deste trabalho também a determinação do algoritmo para correção da densidade e do coeficiente de expansão térmica, uma vez que são específicos de cada matéria-prima como comprovado por trabalhos do grupo LABIQ-UFU.

Na reação de metanólise e etanólise, a otimização das condições reacionais também foi conduzida a fim de determinar qual a condição experimental a ser utilizada nos processos de produção. Tal informação é importante, tendo em vista que a matéria prima utilizada pode ter composição variada, sendo necessário o estudo do processo.

Devido às transformações que os óleos vegetais sofrem durante a cocção de alimentos, suas propriedades físico-químicas são alteradas, o que pode influenciar nas reações químicas de conversão de triacilglicerídeos em ésteres (biodiesel) e modificar a qualidade do combustível. Por isso, questiona-se a eficácia das tecnologias atuais para a produção de biodiesel de óleos residuais e é desenvolvido um estudo com relação a variação da acidez do óleo e o rendimento da reação.

O uso deste resíduo como biocombustível, também se apresenta em números incipientes no Brasil, sendo que apenas algumas cidades realizam algum tipo de coleta e aproveitamento deste resíduo para fins energéticos. É latente a necessidade de uma ampla conscientização tanto da população, quanto dos empresários para que o óleo usado comece a ser aproveitado em larga escala para a fabricação de biodiesel, assim como forma de se evitar os impactos ambientais advindos da incorreta destinação do óleo usado.

2. INTRODUÇÃO

2.1. Problemática do Petróleo

Durante os últimos 25 anos, o consumo de petróleo em todo o mundo tem aumentado constantemente, resultado dos melhores padrões de vida, aumento do transporte terrestre, e aumento do uso de plásticos e outros petroquímicos ¹.

Em 1985, o total de petróleo consumido em todo o mundo foi de 2.807 milhões de toneladas, mas em 2008 atingiu 3.928 milhões de toneladas com uma taxa média de crescimento anual de quase 1,5%. No entanto, o petróleo é uma fonte finita de combustível que está rapidamente se tornando mais escasso e mais caro. No final de 2008, de acordo com revisão estatística de energia anual do mundo, as reservas de petróleo foram estimadas em $1,7 \cdot 10^{11}$ toneladas, com uma reserva/produção (R / P) de 42 anos. Além disso, produtos à base de petróleo são uma das principais causas de liberação de dióxido de carbono (CO₂) para a atmosfera ^{2,3}.

O mercado de petróleo foi marcado por dois súbitos desequilíbrios entre oferta e demandas mundiais conhecidos como Primeiro e Segundo Choques do Petróleo na década de 70. Em resposta a estas crises, o mercado sentiu a necessidade de diminuir a dependência do petróleo, levando ao investimento no desenvolvimento de tecnologia de produção e uso de fontes alternativas de energia. No início do ano 2000, houve uma alta do petróleo no mercado internacional, e ao final do ano passado, este atingiu valores acima de US\$150,00 o barril. Por isso, as fontes de energia renovável assumiram papel crescente na matriz energética mundial ^{5,6}.

Hoje, o setor de transportes em todo o mundo é quase totalmente dependente dos combustíveis derivados do petróleo. Um quinto das emissões globais de CO₂ é gerado pelo setor dos transportes, que é responsável por cerca de 60% do consumo global de petróleo. No mundo, havia cerca de 806 milhões de carros e caminhões leves na estrada em 2007. Esses números são projetados para aumentar para 1,3 bilhões em 2030 e mais de 2000 milhões de veículos até 2050 ².

Este crescimento pode afetar a estabilidade dos ecossistemas e do clima global assim como as reservas mundiais de petróleo. Existem programas de investigação para reduzir a dependência dos combustíveis fósseis pelo uso de alternativas e fontes de

energia sustentável e, assim aumentar o tempo que os combustíveis fósseis continuarão a estar disponíveis ^{3,4}.

O transporte de cargas brasileiro é apoiado, principalmente, em motores movidos a diesel, por via rodoviária. O diesel é um combustível derivado do petróleo, constituído principalmente de hidrocarbonetos de cadeia longa e, em baixas concentrações de enxofre, nitrogênio e oxigênio ⁵.

No Brasil se consome cerca de 40 bilhões de litros de diesel por ano, o potencial para o mercado de biodiesel é de 800 milhões de litros, tendo a capacidade para consumir 2 bilhões de litros anuais até 2013. Para o Brasil, além de reduzir a dependência em relação ao petróleo, a produção do biocombustível fortalece o agro negócio e cria um novo mercado para óleos vegetais e gorduras animais ⁶.

O consumo de combustíveis fósseis derivados do petróleo apresenta um impacto significativo na qualidade do meio ambiente. A poluição do ar, as mudanças climáticas, os derramamentos de óleo e a geração de resíduos tóxicos são resultados do uso e da produção desses combustíveis. A poluição do ar das grandes cidades é, provavelmente, o mais visível impacto da queima dos derivados de petróleo.

A energia renovável tem se destacado nos últimos dez anos devido ao seu potencial para substituir combustíveis fósseis, especialmente para o transporte. Fontes de energia renováveis como a energia solar, energia eólica, energia hídrica, e energia da biomassa e dos resíduos têm sido desenvolvidas com sucesso e utilizadas por diferentes nações para limitar o uso de combustíveis fósseis ⁷.

A Figura 1 apresenta a projeção de demanda mundial de energia em um futuro próximo indicando que há uma necessidade urgente de encontrar novas fontes de energias renováveis para garantir a segurança energética no mundo ⁸.

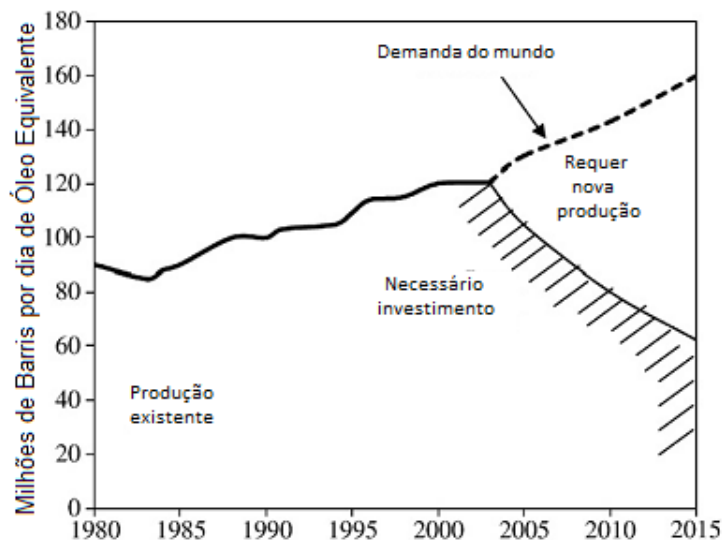


Figura. 1. Projeção da demanda energética mundial até 2015 ⁷.

Através de um estudo recente da Agência Internacional de Energia (AIE), apenas a energia produzida a partir de fontes renováveis e de resíduos tem maior potencial entre outros recursos renováveis ⁹, como mostrado na Figura.2. Combustíveis renováveis e resíduos representaram 10,1%, em comparação com 2,2% de energia hidrelétrica e 0,6% outros (incluído geotérmica, vento solar e calor). Assim, prevê-se que a energia renovável a partir de combustíveis, como o biodiesel, vai entrar no mercado de energia intensamente até 2015, para diversificar as fontes de energia global.

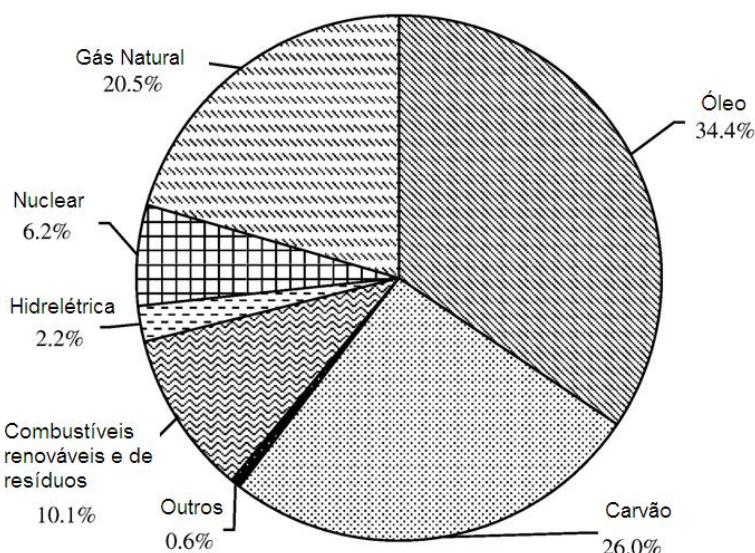


Figura. 2. Oferta Mundial de Energia por combustível em 2010. Total: 11,741 milhões de toneladas equivalentes de petróleo ⁷.

Dentre as fontes de biomassa mais adequadas e disponíveis para a consolidação de programas de energia renovável, os óleos vegetais têm sido investigados não só pelas suas propriedades, mas também por representarem alternativa para a geração descentralizada de energia, atuando como forte apoio à agricultura familiar, criando melhores condições de vida (infraestrutura) em regiões carentes, valorizando potencialidades regionais e oferecendo alternativas a problemas econômicos e sócio-ambientais de difícil solução ¹⁰.

Como uma alternativa para combustíveis de transporte baseados em petróleo, os biocombustíveis podem ajudar a reforçar a segurança energética e reduzir as emissões dos gases com efeito estufa e poluentes do ar urbano. Várias são as experiências realizadas com combustíveis alternativos ¹⁻¹³, comprovando a preocupação de pesquisadores, governos e sociedade em geral com o eventual esgotamento das reservas petrolíferas e com a questão ambiental.

2.2. Biocombustíveis e Seu Histórico

Sobre o aspecto da origem dos combustíveis, existem dois tipos que podem ser citados: os renováveis e os não renováveis. Sendo os combustíveis não renováveis aqueles originados do petróleo, produto de origem fóssil, a exemplo da gasolina, diesel, gás liquefeito de petróleo e querosene de aviação. Os combustíveis nucleares também são tidos como não renováveis. Já os combustíveis renováveis ou biocombustíveis têm origem na biomassa, isto é, no conjunto de produtos e resíduos agrícolas, das florestas e de indústrias correlatas. Dentre os biocombustíveis pode-se citar a madeira, o carvão de madeira, o álcool combustível e o biodiesel de oleaginosas e mais recentemente o etanol vindo da cana de açúcar. O grande benefício dos combustíveis renováveis em relação aos combustíveis fósseis é a preservação que trazem ao meio ambiente, que por não serem agressivos poluem menos. Por outro lado, faz-se necessário avaliar a questão do desmatamento causado pelas usinas processadoras de biomassa ^{10,11}.

O processo para fazer combustível a partir da biomassa usado desde 1800 é praticamente o mesmo usado na atualidade. Em 1898, quando Rudolph Diesel demonstrou pela primeira vez seu motor de ignição por compressão na Exibição Mundial em Paris, ele usou óleo de amendoim, aquele que seria o 'biodiesel original'.

Os óleos vegetais foram usados nos motores a diesel até a década de 1920 quando uma alteração foi feita nos motores, possibilitando o uso de um resíduo do petróleo que atualmente é conhecido como diesel ou petrodiesel ¹¹.

Com os conflitos econômicos que abalaram o mundo, na década de 30, retomaram-se as pesquisas de combustíveis a base de óleos vegetais. Um desses importantes avanços tecnológicos foi a transesterificação de triglicerídeos (TG) via metílica e etílica, cuja patente "Procédé de transformation d'huiles végétales em vue de leur utilisation comme carburants" foi requerida pelo belga Charles George Chavanne, em 1937. O objetivo desta patente era transformar o óleo vegetal em éster (metílico/etílico) de ácidos graxos de cadeia longa, para aproveitá-lo como insumo energético nos motores diesel ¹².

Como consequência, o pesquisador Chavanne tornou possível, um ano depois de requerida a patente, em 1938, o percurso de mais de dois mil quilômetros do primeiro ônibus utilizando "biodiesel". Este marco no sistema rodoviário aconteceu na linha de passageiros entre as cidades de Louvain e Bruxelas, na Bélgica ¹².

Os estudos acerca de combustíveis alternativos iniciaram na década de 70 no Brasil, com a experiência do Pró-álcool (Programa Nacional para a utilização do etanol obtido a partir da cana de açúcar), o qual foi implementado em função do choque do petróleo. A partir desta data, o etanol anidro puro e misturado com a gasolina, vem sendo usado no Brasil como combustível para motores de ciclo Otto. Esta experiência foi bem sucedida mundialmente em termos do uso de biocombustíveis ¹³.

O histórico realizado sobre a produção de biodiesel no Brasil contida no PNPB - Programa Nacional de Produção de Biodiesel, também revela que as pesquisas sobre o biodiesel têm sido desenvolvidas no país há quase meio século. Em 1980 foi assinada a primeira patente brasileira de biodiesel, denominada inicialmente "Prodiesel", em Fortaleza, pelo professor Expedito Parente. A pesquisa teve início em meados da década de 70 a partir de diferentes óleos vegetais como soja, babaçu, amendoim, algodão e girassol, na Universidade Federal do Ceará ¹³. Assim como Chavanne, a proposta era usar um catalisador básico ou ácido para produzir o biodiesel.

Apesar dos possíveis benefícios no emprego de óleos vegetais como substituto ao diesel, barreiras do ponto de vista econômico e ético motivaram a busca de matérias-primas alternativas para a produção de biocombustíveis.

Como é possível perceber, a balança de investimentos, não apenas do biodiesel, mas da maioria da cadeia produtiva de outros biocombustíveis, sobe ou desce conforme a cotação e disponibilidade do petróleo no mercado mundial. Com isso, em meio à crise do petróleo, que ocorreu na década de 70, os Estados se viram obrigados a diversificar a matriz energética, o que criou novas possibilidades para a implantação de novos programas em defesa do uso do biodiesel^{12,13}.

Biodiesel é a denominação genérica dada a combustíveis e aditivos de fontes renováveis. É um biocombustível 100% renovável e alternativo ao diesel derivado do petróleo. E pode ser usado em qualquer motor diesel sem alterações na parte mecânica, não havendo perda de potência e rendimento. Assim como os motores chamados “Flex Fuel”, que são movidos tanto a gasolina quanto a álcool, os motores diesel podem usar tanto óleo diesel quanto biodiesel, ou a mistura dos dois em qualquer proporção¹⁴.

Mundialmente passou-se a adotar uma nomenclatura bastante apropriada para identificar a concentração do Biodiesel na mistura com diesel. É o Biodiesel BXX, onde XX é a percentagem em volume do Biodiesel à mistura. Por exemplo, o B2, B5, B20 e B100 são combustíveis com uma concentração de 2%, 5%, 20% e 100% de Biodiesel, respectivamente¹⁵.

2.3. Programas Sócio-Econômicos de Incentivo à Produção de Biodiesel

O Brasil possui grande destaque na produção de combustíveis a partir da biomassa. Desde a década de 1970 o país tem incentivado o desenvolvimento de biocombustíveis para o setor de transportes. O Pró-álcool foi estabelecido em 1975 e é hoje apontado como um grande sucesso com desdobramentos sociais, ambientais e econômicos¹⁶.

Durante a implantação do Pró-álcool, inseriu-se, no país, o Pró-óleo (Programa Nacional de Produção de Óleos Vegetais para Fins Energéticos), criado pelo Conselho Nacional de Energia e o Programa OVEG (Programa Nacional de Alternativas Energéticas Renováveis de Origem Vegetal), instituído pela Secretaria de Tecnologia Industrial do Ministério da Indústria e Comércio (STI/MIC), na década de 80. As metas do primeiro programa eram o incentivo à produção de óleos vegetais para fins energéticos, a mistura de 30% (B30) de biodiesel ao óleo diesel e a gradual substituição

total do diesel de petróleo pelo diesel vegetal. Inicialmente, deu-se ênfase à produção a partir da soja, posteriormente, empregou-se o amendoim, a colza, o girassol e o dendê. Este seria o primeiro incentivo ao desenvolvimento de tecnologias para produção de biodiesel ¹⁷.

O desenvolvimento de substitutos do diesel foi tentado com muito esforço 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, principalmente na Alemanha; também vislumbrou uma forma de fortalecer a agricultura familiar e assim melhorar a inclusão social, um problema muito sério no Brasil ¹⁸.

Nesse início de século, a Portaria nº 720, de 30 de outubro de 2002, instituiu o Programa Brasileiro de Biodiesel (Pró biodiesel), demonstrando o esforço do governo federal em empreender-se rumo ao desenvolvimento sustentável, ou seja, balizando os aspectos econômicos, sociais e ambientais. Em 06 de dezembro de 2004 foi lançado oficialmente o PNPB, regulamentado pela Lei nº- 11.097, de 2005 ¹⁸.

2.3.1. Programa Nacional de Produção de Biodiesel

O PNPB é um programa interministerial encarregado de promover estudos em diferentes linhas de ação sobre a viabilidade de utilização de óleos vegetais para fins energéticos que visa, dentre outros objetivos implantar um desenvolvimento sustentável promovendo a inclusão social.

A Lei 11.097, estabelece a obrigatoriedade da adição de uma porcentagem de biodiesel ao óleo diesel comercializado em qualquer parte do território brasileiro. Para os atuais dados de mercado, a nova mistura deverá gerar economia de divisas da ordem de US\$ 1,4 bilhão/ano devido à redução das importações de óleo diesel ¹⁹.

O PNPB visa integrar os agricultores familiares ao fornecimento de matéria-prima para a produção de biodiesel contribuindo para a equidade social a partir da geração de renda. Para isso, foi criado o Selo Combustível Social, concedido pelo Ministério do Desenvolvimento Agrário (MDA) aos produtores de biodiesel que

promovam a inclusão social e o desenvolvimento regional, por meio da geração de empregos ¹⁹.

O selo social garante aos usineiros benefícios tributários, facilidade de acesso às melhores condições de financiamento e o direito a participar dos leilões de biodiesel, em troca do fornecimento de capacitação e assistência técnica aos agricultores familiares ²⁰.

2.3.2. Selo Combustível Social e Agricultura Familiar

Além das vantagens econômicas e ambientais, há o aspecto social, de fundamental importância, sobretudo em se considerando a possibilidade de conciliar sinergicamente todas essas potencialidades do biodiesel.

A área plantada necessária para atender ao percentual de mistura B2 foi estimada em 1,5 milhão de hectares, o que equivale a 1% dos 150 milhões de hectares plantados e disponíveis para agricultura no Brasil. Este número não inclui as regiões ocupadas por pastagens e florestas. As políticas do biodiesel permitem a produção a partir de diferentes oleaginosas e rotas tecnológicas, possibilitando a participação do agronegócio e da agricultura familiar ¹⁶.

O cultivo de matérias-primas e a produção industrial de biodiesel, ou seja, a cadeia produtiva do biodiesel tem grande potencial de geração de empregos, promovendo, dessa forma, a inclusão social, especialmente quando se considera o amplo potencial produtivo da agricultura familiar ¹⁶.

O enquadramento social de projetos, ou de empresas produtoras de biodiesel, permite acesso a melhores condições de financiamento junto ao BNDES e outras instituições financeiras, além de dar direito de concorrência em leilões de compra de biodiesel. As indústrias produtoras também tem direito a desoneração de alguns tributos, desde que garantam a compra da matéria-prima, preços pré-estabelecidos, oferecendo segurança aos agricultores familiares. Há, ainda, possibilidade dos agricultores familiares participarem como sócios ou quotistas das indústrias extratoras de óleo ou de produção de biodiesel, seja de forma direta, seja por meio de associações ou cooperativas de produtores ¹⁶.

Para obter o selo, o produtor de biodiesel legalmente constituído deverá apresentar um projeto específico junto ao MDA que o avaliará dentro de normas estabelecidas na Instrução Normativa nº 01, de 05 de Julho de 2005. Após análise e auditoria, o MDA publicará um extrato no Diário Oficial da União que conferirá ao

produtor de biodiesel o acesso aos benefícios do selo. O produtor de biodiesel terá que adquirir, nas regiões Nordeste e semiárido, pelo menos 50% das matérias-primas da agricultura familiar. Nas regiões Sudeste e Sul, este percentual mínimo é de 30% e na região Norte de 10%. A atividade de produção de biodiesel somente poderá ser exercida pelas pessoas jurídicas constituídas na forma de sociedade, limitada ou anônima, com sede e administração no País, e que tenham a autorização da ANP (Agência Nacional do Petróleo), mantenham Registro Especial na Secretaria da Receita Federal do Ministério da Fazenda e possuam capital social subscrito e integralizado no valor de R\$ 500.000,00²⁰.

Para a autorização da ANP são necessários, dentre outros documentos, licença ambiental, alvará de funcionamento, laudo de vistoria do corpo de bombeiros e relatório técnico contendo informações sobre o processo e a capacidade de produção da planta produtora de biodiesel²⁰.

De acordo com Resolução nº 41 da ANP, o produtor de biodiesel somente poderá vender o produto: (a) à refinaria autorizada pela ANP; (b) ao exportador autorizado pela ANP, (c) diretamente ao mercado externo, quando for autorizado pela ANP para a exportação de biodiesel, ou (d) ao distribuidor de combustíveis líquidos derivados de petróleo, álcool combustível, biodiesel, mistura de óleo diesel/biodiesel especificada ou autorizada pela ANP e outros combustíveis automotivos.

2.4. Biodiesel

No Brasil, a ANP por meio do Regulamento Técnico nº 07/2008, define o biodiesel como sendo um “combustível composto de alquil ésteres de ácidos graxos oriundos de óleos vegetais ou gorduras animais, designado por B100 (biodiesel puro)”¹⁵ ou ainda pode ser definido como: “Biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores de combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento, para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil” (Lei 11.097/2005).

O biodiesel é um biocombustível derivado do monoalquil éster de ácidos graxos de cadeia longa, provenientes de fontes renováveis²¹, possuindo propriedades físico-químicas similares ao óleo diesel de petróleo. Pelas suas características é um substituto

natural do diesel, podendo ser produzido a partir de óleos vegetais, gorduras animais e óleos utilizados em frituras de alimentos²².

O biodiesel compõe, junto com o etanol, importante oferta para o segmento de combustíveis. Ambos são biocombustíveis por serem derivados de biomassa (matéria orgânica de origem vegetal ou animal, que pode ser utilizada para a produção de energia), menos poluentes e renováveis²³.

Existem diversas fontes potenciais de oleaginosas no Brasil para a produção de biodiesel. Essa é uma vantagem comparativa que o país possui em relação a todos os outros produtores de oleaginosas. Além dessa vantagem existem outras mais específicas para a utilização do biodiesel ²:

a) Vantagens ecológicas: a emissão de gases da combustão dos motores que operam com biodiesel não contém óxidos de enxofre, principal causador da chuva ácida e de irritações das vias respiratórias. A produção agrícola que origina as matérias-primas para o biodiesel capta CO₂ da atmosfera durante o período de crescimento, sendo que apenas parte desse CO₂ é liberado durante o processo de combustão nos motores, ajudando a controlar o “efeito estufa”, causador do aquecimento global do planeta ².

b) Vantagens macroeconômicas: a expansão da demanda por produtos agrícolas deverá gerar oportunidades de emprego e renda para a população rural; a produção de biodiesel poderá ser realizada em localidades próximas dos locais de uso do combustível; o aproveitamento interno dos óleos vegetais permitirá contornar os baixos preços que predominam nos mercados mundiais aviltados por práticas protecionistas ².

c) Diversificação da matriz energética: é necessário definir uma metodologia específica para os estudos de alternativas de investimentos na introdução de novas tecnologias para a produção, distribuição e logística dos biocombustíveis ².

d) Vantagens financeiras: a produção de biodiesel permitirá atingir as metas propostas pelo Protocolo de Kyoto, pelo Mecanismo de Desenvolvimento Limpo, habilitando o país a participar no mercado de “bônus de carbono” ².

e) Desenvolvimento regional: a dinâmica da globalização é a renovação contínua, sendo uma realidade que, todo padrão de consumo capitalista, é ditado pelas escalas mais elevadas, ou seja, pelos países detentores do padrão tecnológico mais avançado. Logo é vital uma reestruturação do sistema produtivo, demonstrando a necessidade por inovações produtivas, inserindo-se aí a constituição de uma cadeia competitiva do biodiesel como resposta de desenvolvimento local ante ao desafio global ².

2.5. Especificação do Biodiesel e Suas Propriedades

No Brasil, a especificação dos padrões de qualidade do biodiesel foi realizada segundo a norma da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) e normas internacionais como a American Society for Testing and Materials (ASTM), International Organization for Standardization (ISO) e Comité Européen de Normalisation (CEN), sendo essas regulamentadas pela ANP em 2008. Várias propriedades físicas e químicas foram padronizadas, tais como massa específica, viscosidade cinemática, ponto de fulgor, teor de enxofre, número de cetano, teor de glicerina livre e total, dentre outras. É de grande importância que o biodiesel brasileiro atenda às especificações mínimas de qualidade, o que não somente preservaria a integridade dos veículos automotores, mas também atenderia aos padrões internacionais do produto ²⁴.

A especificação do biodiesel destina-se a garantir a sua qualidade e é pressuposto para se ter um produto adequado ao uso. Os focos principais da especificação do biocombustível são: assegurar a qualidade; garantir os direitos do consumidor e preservar o meio ambiente. O biodiesel só será efetivamente vendido aos consumidores, se os postos de combustíveis atenderem a essas especificações técnicas exigidas pela norma brasileira (Resolução ANP nº 42/04). Revogada pela Resolução ANP nº 7, de 19/03/08 para garantir o perfeito funcionamento dos veículos e satisfação do consumidor. Independente da matéria-prima e da rota tecnológica, o biodiesel é introduzido no mercado nacional de combustíveis com especificação única. Ainda que cada oleaginosa tenha suas próprias características, tanto o biodiesel de mamona, soja, palma, girassol, óleo de fritura são passíveis de atender à qualidade definida nesta especificação definida pela ANP ¹⁵.

O biodiesel pode ser caracterizado positivamente por: ausência de enxofre e aromáticos; número de cetano elevado; baixa viscosidade e maior ponto de fulgor, quando comparado ao diesel convencional; e apresenta mais vantagens ambientais como pode ser visto na Tabela 1 ²⁴.

Tabela 1. Qualidade do biodiesel versus desempenho do motor ²⁴.

Parâmetro	O que expressa	Efeito
Viscosidade cinemática	Resistência ao fluxo sob gravidade	Funcionamento adequado dos sistemas de injeção
Água e sedimentos	Excesso de água medida da “limpeza”	Reação com éster; Crescimento microbiano; Formação de sabão
Ponto de fulgor	Temperatura de inflamação da amostra	Segurança no manuseio; Indicação de excesso de álcool.
Resíduo de carbono	Resíduo de carbono após combustão do motor	Entupimento dos injetores por resíduos sólidos.
Cinzas	Teor de resíduos minerais	Danos ao motor
Enxofre total	Contaminação por material protéico e/ou resíduo de catalisador ou material de neutralização do biodiesel	Emissões de SO ₂
Na, K, Ca, Mg, P	Resíduos de catalisador, resíduos de fosfolipídios e metais presente em óleos usados.	Danos ao motor; Entupimento de injetores;
Acidez	Medida da presença de ácidos graxos livres, sintoma da presença de água.	Corrosão
Glicerina livre	Separação incompleta da glicerina após transesterificação.	Depósitos de carbonos no motor.
Glicerina total	Soma da glicerina livre e da glicerina ligada, transesterificação incompleta.	Depósitos de carbonos no motor.
Mono, di, triacilglicerídeos	Transesterificação incompleta	Depósitos de carbonos no motor; Formação de sabão.
Estabilidade à oxidação	Degradação ao longo do tempo	Aumento de acidez e corrosão; Resíduos

2.6. Cenário do Biodiesel no Brasil e Mundo

De acordo com a Agência Nacional de Energia Elétrica (ANEEL), a energia consumida no Brasil provém de fonte hídrica (69%), térmica (16%), renovável (6%), nuclear (2%) e de importações (8%). Na Figura 3 tem-se o perfil da matriz energética brasileira em 2010 de acordo com as fontes.

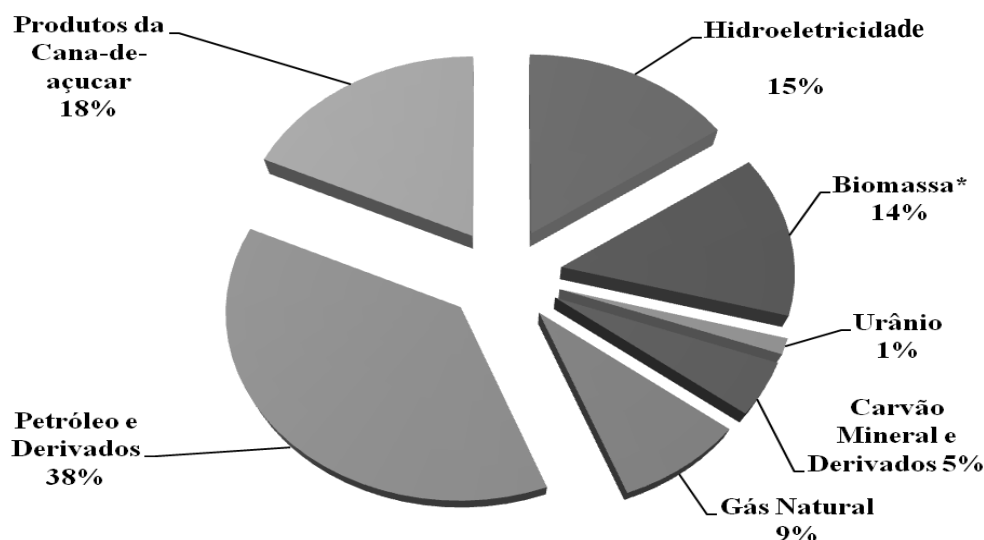


Figura 3. Gráfico das fontes de energia renovável e não renovável no Brasil 2010 ²⁵.

O biodiesel insere-se na matriz energética brasileira a partir da criação de seu marco regulatório lançado em 6 de dezembro de 2004 pelo Governo Federal, por meio da Medida Provisória 214, convertida na Lei 11.097/2005, publicada no Diário Oficial da União em 13/01/2005. Conforme definido nesse marco, autorizou-se a mistura de 2% em volume de biodiesel ao diesel (B2), desde janeiro de 2005, tornando-a obrigatória em 2008, quando foi autorizado o uso de 5% (B5)²⁶. O marco regulatório é constituído por atos legais, em que se definem os percentuais de mistura do biodiesel ao diesel, a forma de utilização do combustível e o regime tributário. Na Figura 4, segue uma linha da previsão da projeção histórica²². Estas ações irão contribuir para a redução da dependência da utilização dos recursos fósseis como combustíveis.

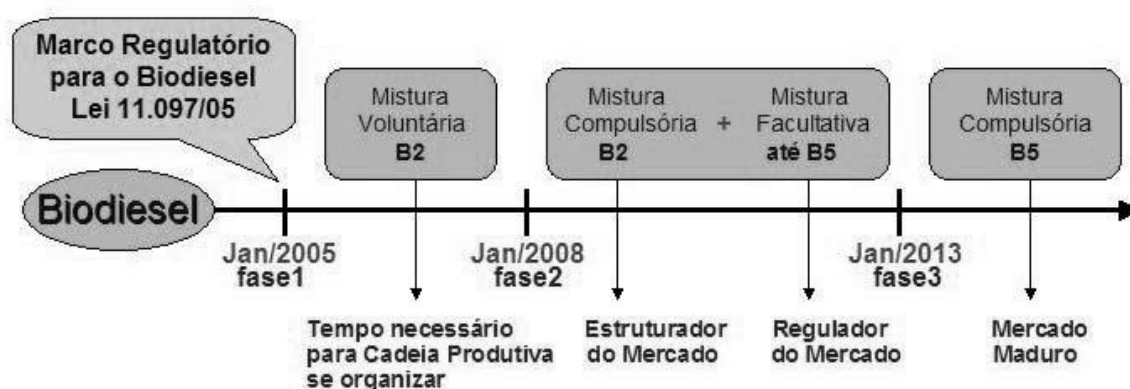


Figura 4. Previsão evolução do marco regulatório do biodiesel no Brasil ²⁷.

Atualmente, devido aos sérios problemas ambientais como o efeito estufa, a falta de recursos fósseis no futuro, o problema social que enfrentamos com a mudança do homem do campo para os grandes centros urbanos e, principalmente a conscientização dos pesquisadores e políticos destes problemas, houve um aumento das pesquisas e da produção de combustível obtido a partir de óleo vegetal para uso em motores²¹.

A substituição de 2% de diesel por biodiesel retira do mercado cerca de 800 milhões L/ano de diesel, para um consumo anual em torno de 40 bilhões de litros, minimizando assim o impacto das importações, que estão em torno de 10% (4 bilhões de litros de diesel importado) na balança de pagamentos do país. Como o setor de transportes de cargas e passageiros representa, aproximadamente, 38 bilhões de L da demanda interna de diesel, este deverá sofrer os primeiros impactos nos custos. Com relação ao B2, cria-se um mercado interno potencial, nos próximos três anos, de pelo menos 800 milhões de L/ano para o novo combustível, sendo necessários cerca de 1,5 milhões de hectares, o que representa apenas 1% da área plantada e disponível para agricultura no país²⁴.

Devido ao fato da capacidade de produção brasileira ser suficiente para atender o percentual de adição de biodiesel de 5% em 2010 e de acordo com os benefícios econômicos, sociais e ambientais foi estabelecida a adição de 5% de Biodiesel em Diesel (B5), que começou a vigorar a partir de janeiro de 2010. Esta regra foi estabelecida pela Resolução nº 6/2009 do Conselho Nacional de Política Energética (CNPE), publicada no Diário Oficial da União (DOU) em 26 de Outubro de 2009²⁶.

O biodiesel é uma fonte energética que tem sido utilizada comercialmente como combustível desde 1988 em muitos países Europeus. Uma dedução de 90% nos impostos, proposta pela comunidade europeia para o uso de biodiesel, possibilitou a venda na Europa com preços competitivos com o combustível diesel convencional, sendo que a União Europeia produz anualmente mais de 1,35 milhões de toneladas de biodiesel, em cerca de 40 unidades de produção. Isso corresponde a 90% da produção mundial de biodiesel²⁸.

A Alemanha se encontra em plena utilização do biodiesel como combustível, sendo que atualmente ela pode ser considerada a maior produtora e consumidora desse tipo de combustível, responsável por cerca de 42% da produção mundial. Sua produção é feita a partir da colza, produto utilizado principalmente para nitrogenização do solo. O

óleo é distribuído de forma pura, isento de mistura ou aditivos, para a rede de abastecimento de combustíveis composta por cerca de 1700 postos²⁹.

A utilização nos EUA começa a generalizar-se a partir da motivação americana em melhorar a qualidade do meio ambiente, com várias iniciativas, entre elas o programa intitulado de “Programa Ecodiesel”. A proporção de mistura do biodiesel ao óleo diesel que tem sido mais cogitada é a de 20%, chamada de EcoDiesel B20¹³, possuindo atualmente 53 plantas de biodiesel com capacidade de 1,18 milhão de t/ano.

Na Argentina a aprovação pelo Congresso de uma lei (Decreto Governamental 129/2001) isentando de impostos por 10 anos toda a cadeia produtiva do biodiesel teve por consequência o preço baixo das oleaginosas, no início da década de 2000. Embora, na Argentina, a produção de biocombustíveis continua em uma etapa virtualmente artesanal, a implantação de várias fábricas de biodiesel comprova o interesse dos usuários pelos combustíveis alternativos, entre as indústrias encontram-se as de óleos e petroleiras de maior faturamento no país, que já consideraram projetos próprios para a produção de biodiesel. A capacidade prevista pelo total da usinas a instalar é de 3,1 milhões de toneladas anuais.

2.7. Matérias Primas Para a Produção de Biodiesel

2.7.1. Óleos e Gorduras

Óleos e gorduras são conhecidos como triacilglicerídeos, ou seja, triésteres formados a partir de três moléculas de ácidos graxos superiores e uma molécula do propanotriol (conhecido como glicerina)³⁰.

Os óleos são, em geral, grandes fontes de triglicerídeos disponíveis para a produção de biodiesel, entre eles, os óleos de soja, girassol, canola, palma, milho, que são bem conhecidos e vem sendo descritos em diversos trabalhos^{21, 31-33}.

Os ácidos graxos são ácidos orgânicos lineares que diferem pelo número de carbonos, e também pela presença e quantidades de insaturações (ligações duplas entre os átomos de carbono) em sua cadeia hidrofóbica, ou ainda pela presença de algum grupo funcional na cadeia carbônica. Os ácidos graxos sem ligações duplas são conhecidos como saturados e aqueles que as possuem são chamados de insaturados ou

poli-insaturados (uma ou mais duplas ligações, respectivamente). A distinção entre gorduras e óleos está baseada nas suas propriedades físicas. Na temperatura ambiente, as gorduras são sólidas e os óleos são líquidos ³⁴.

Existem diversos ácidos graxos de ocorrência natural, sendo alguns exemplificados na Figura 5. A Tabela 2 apresenta a composição típica de alguns óleos e gorduras, em termos de ácidos graxos ³⁴.

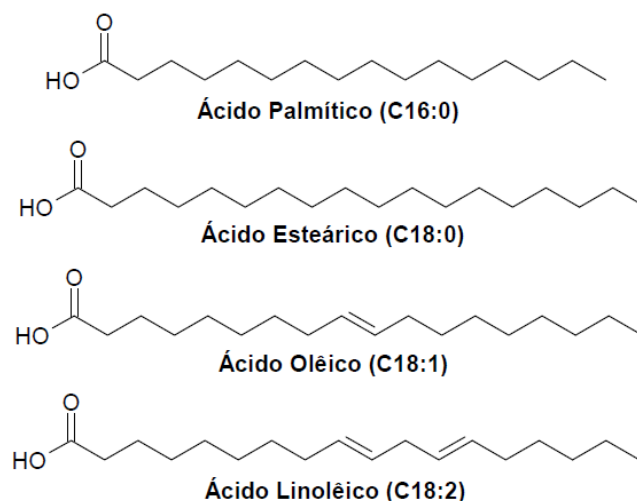


Figura 5. Exemplos de ácidos graxos de ocorrência natural ³⁵.

Tabela 2. Composição típica de alguns óleos e gorduras, em ácidos graxos ^{34, 36}.

	Composição em ácidos graxos (% m/m) (*)									
	C12:0	C14:0	C16:0	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3	C20:0	C22:0	C24:0
Amendoim	-	-	7 – 12	1,5 – 5	64 – 86	4 – 15	0,5 - 1	< 1,5	2 - 4	1 - 2
Coco	41 – 46	18 – 21	9 – 12	2 - 4	5 – 9	0,5 – 3	tr	tr	tr	-
Colza	tr(**)	tr	2 – 4	1 - 2	52 – 66	17 – 25	8 - 11	0,5 - 1	0,5 - 2,0	0,5
Girassol	tr	tr	5,5 – 8	2,5-6,5	14 – 34	55 – 73	< 0,4	< 0,5	0,5-1,0	< 0,5
Milho	tr	tr	9 – 12	1 - 3	25 – 35	40 – 60	< 1	< 0,5	< 0,5	< 0,5
Palma	tr	1 – 2	41 - 46	4 - 6,5	37 – 42	8 – 12	< 0,5	< 0,5	-	-
Semente de algodão	tr	0,5 - 2,0	21 - 27	2 - 3	14 – 21	45 – 58	< 0,2	< 0,5	tr	tr
Soja	-	< 0,5	8 – 12	3 - 5	18 – 25	49 – 57	6 - 11	< 0,5	tr	-
Banha suína	< 0,5	< 1,5	24 - 30	12 - 18	36 – 52	10 – 12	< 1	< 0,5	-	-
Sebo bovino	-	2 – 4	23 - 29	20 - 35	26 – 45	2 – 6	< 1	< 0,5		-
Gordura de frango	-	0,7	23,6	6,1	37	21,9	1,4	tr	-	-

(*) Designação dos ácidos graxos: láurico (C12:0), mirístico (C14:0), palmítico (C16:0), estearico (C18:0), ácido oleico (18:1), ácido linoleico (18:2), ácido linolênico (18:3), araquídico (C20:0), behênico (C22:0) e lignocérico (C24:0) (**) tr = traços

2.7.2. Principais Matérias Primas Utilizadas no Brasil

O grande destaque do Brasil na produção de biodiesel encontra-se na sua grande biodiversidade e produtividade de grãos que podem ser utilizados na fabricação de óleos vegetais (soja, mamona, pinhão-manso, girassol, canola, amendoim, dendê, pequi, macaúba e outros). Isto se deve, em parte, à sua dimensão continental, localização em uma região tropical, pela existência de recursos hídricos abundantes (22 a 24% da água doce do planeta), além de imensas áreas desocupadas. O desafio é o do aproveitamento das potencialidades regionais para a produção de biodiesel ^{15,37,38}.

O Brasil apresenta fontes variadas de extração do óleo vegetal com potencial para produção de biodiesel. Na Tabela 3 são apresentadas algumas características da gordura animal e de algumas oleaginosas com potencial de uso para fins energéticos (produtividade, ciclo econômico e rendimento de óleo). Merecem destaque o dendê, o coco e o girassol em relação ao seu rendimento em óleo por hectare. Também merece ser comentada a cultura da mamona, pela resistência à seca e a soja pelo seu plantio em abundância, destacando-se a gordura animal em seu conteúdo de óleo de 100% e independência da época de colheita ³⁷.

Tabela 3. Características de algumas culturas de oleaginosas e gordura animal com potencial de uso energético ^{37, 38}.

Espécie	Origem do óleo	Conteúdo do óleo(%)	*CME (anos)	Meses de colheita	Rendimento (t.óleo/há)
Gordura animal	-	100	-	-	-
Dendê	amêndoa	20	8	12	3,0 – 6,0
Soja	grão	17	Anual	3	0,2 - 0,4
Coco	fruto	55-60	7	12	1,3 – 1,9
Babaçu	amêndoa	66	7	12	0,1 – 0,3
Girassol	grão	38-48	Anual	3	0,5 – 1,9
Colza/Canola	grão	40-48	Anual	3	0,5 – 0,9
Mamona	grão	43-45	Anual	3	0,5 – 0,9
Amendoim	grão	40-43	Anual	3	0,6 – 0,8
Algodão	grão	15	Anual	3	0,1 – 0,2

(*) CME: ciclo de máxima eficiência em anos

A obtenção do óleo vegetal, em geral, é realizada utilizando métodos físicos e químicos sobre as sementes de oleaginosas através dos processos de prensagem e extração com solventes. Os óleos vegetais crus contêm impurezas, como ácidos graxos livres, que podem afetar negativamente a qualidade do óleo e a estabilidade à oxidação, o que torna necessário removê-los pelos processos de purificação e refino ³⁹.

De acordo com o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB), o país não deve privilegiar rotas tecnológicas, matérias-primas e escalas de produção agrícola e agroindustrial. No entanto, a soja ainda é a oleaginosa preponderante (Figura 6). Segundo a ANP, em 2010, as principais matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel foram: de óleo de soja, de sebo, de óleo de algodão e outros materiais graxos ³⁹.

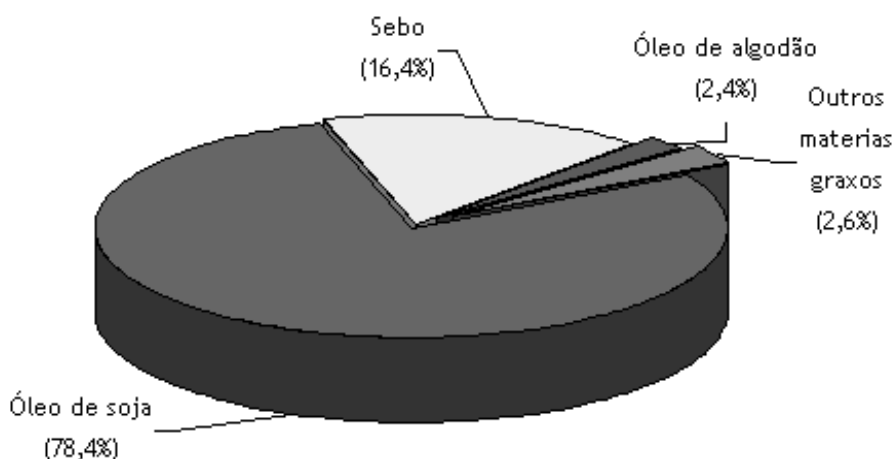


Figura 6 - Principais Matérias-Primas Utilizadas na Produção de Biodiesel no Brasil em 2010 ⁴⁰.

Normalmente por questões de redução no custo de logística é de praxe as unidades produtivas se localizarem próximas à matéria-prima. Embora o biodiesel possa ser produzido com qualquer ácido graxo, os óleos vegetais são considerados a principal matéria-prima para produção de biodiesel. No entanto, nem todo importante estado produtor de grãos oleaginosos destaca-se na produção de óleos vegetais (Figura 7) ou mesmo de biodiesel.

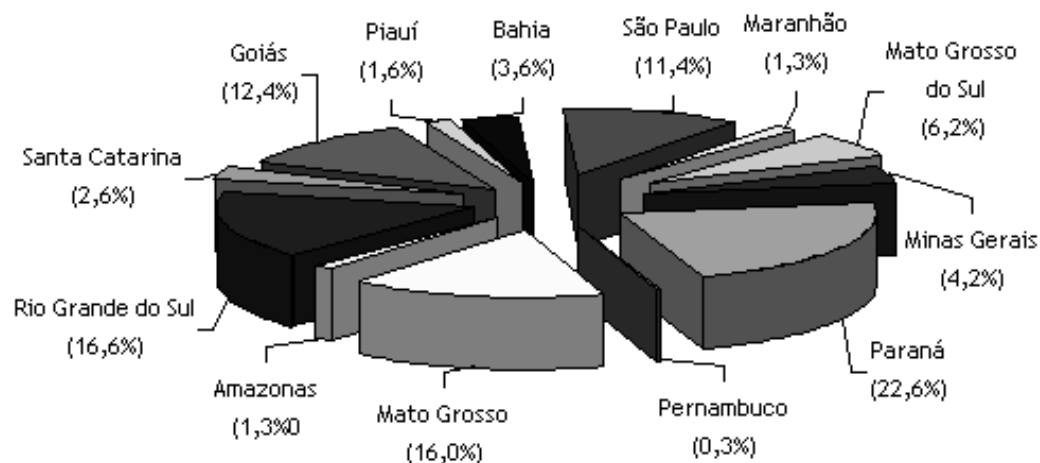


Figura 7. Capacidade de Processamento de Óleos Vegetais, por Unidade da Federação, 2008 ⁴¹.

O Rio Grande do Sul produz soja, amendoim e é classificado como o segundo maior produtor brasileiro de girassol. Na safra 2007/2008, Goiás ocupou o quarto lugar na produção de grãos com destaque para soja e algodão, e o terceiro lugar na produção de biodiesel. O Mato Grosso destaca-se na produção nacional de grãos de soja, girassol e de algodão, sendo a terceira maior capacidade para esmagamento de oleaginosa (7,4 milhões de t/ano), e com quatro usinas de biodiesel. O Paraná sedia a maior parte de instalações para produção de óleos vegetais do Brasil, perfazendo um total de 10,5 milhões de t/ano. O Estado é o primeiro produtor de oleaginosas sendo que os principais grãos cultivados são: soja, algodão e amendoim ⁴¹.

As tendências regionais das oleaginosas brasileiras são apresentadas na Figura 8. As culturas da palma e do babaçu predominam no norte brasileiro; a soja, o girassol e o amendoim nas regiões sul, sudeste e centro-oeste do país, e a mamona e o algodão são predominantes na região nordeste ⁴¹.

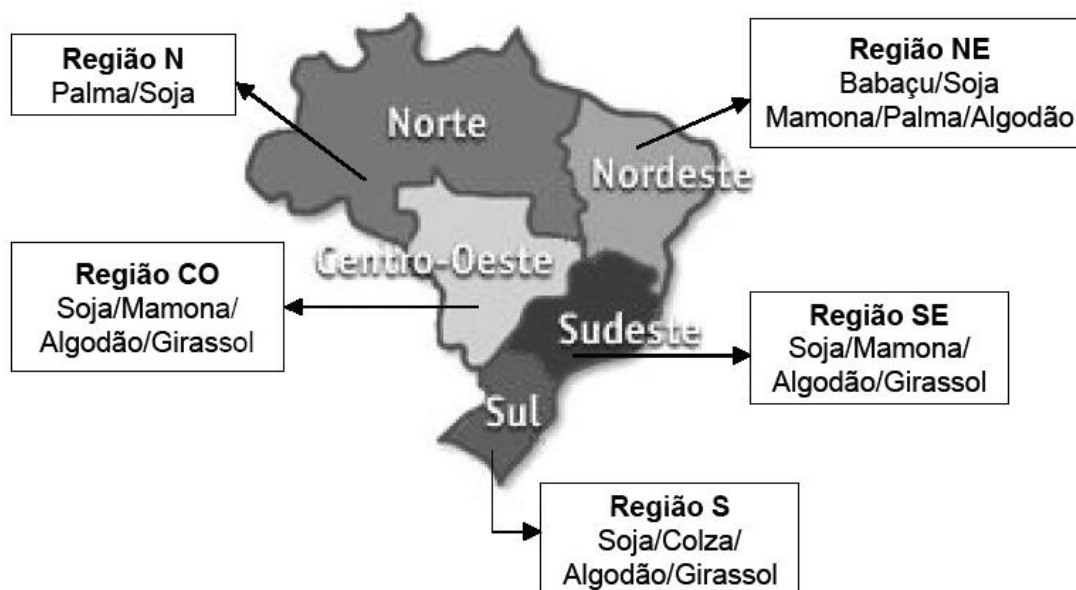


Figura 8. Produção de óleos vegetais e tendências regionais brasileiras ⁴².

Como já mencionado anteriormente, a matéria-prima mais abundante para a produção de biodiesel no Brasil é o óleo de soja, porém medidas governamentais têm incentivado o uso de outras matérias-primas como a mamona e palma nas regiões semi-áridas nordestinas. Não obstante, o elevado preço dos óleos vegetais tem tornado o biodiesel não-competitivo economicamente frente ao diesel de petróleo, sendo necessários programas e incentivos do governo. Combustíveis alternativos ao diesel de petróleo devem apresentar, além de competitividade econômica, uma técnica de produção definida, aceitabilidade ambiental e disponibilidade ⁴¹.

Alguns setores de movimentos sociais e ambientalistas são críticos severos em relação à nova tecnologia em pauta. Apontam como dados alarmantes os possíveis aumentos de desmatamentos, a expansão de monoculturas e de todos os problemas decorrentes como a perda da biodiversidade, os prejuízos em relação à soberania alimentar, a elevação dos índices de poluição provocados pelo aumento do uso de insumos químicos nas lavouras e uma maior vulnerabilidade do pequeno produtor ³⁹.

Uma das alternativas seria a reutilização de óleos e gorduras vegetais residuais (OR) de processos de frituras de alimentos que tem se mostrado atraente, na medida em que aproveita o óleo vegetal como combustível após a sua utilização na cadeia alimentar, resultando assim num segundo uso, ou mesmo uma destinação alternativa a um resíduo alimentício. A utilização de rejeitos gordurosos é economicamente e

ambientalmente mais vantajoso que o biocombustível obtido a partir do óleo vegetal refinado por não competir com a alimentação humana e aproveitar um resíduo usualmente descartado no meio ambiente.

2.8. Utilização do Óleo Residual para Produção de Biodiesel

2.8.1. Descarte do Óleo Residual

Além dos óleos e gorduras virgens, constituem também matéria-prima para a produção de biodiesel, os óleos e gorduras residuais, resultantes de processamentos domésticos, comerciais e industriais ¹³. O processo de fritura pode ser definido como o aquecimento do óleo em temperaturas entre 160 e 220 °C na presença de ar durante longos períodos de tempo. Durante o processo de fritura ocorrem alterações físico-químicas no óleo ^{43, 44} como:

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

A reciclagem de resíduos agrícolas e agroindustriais vem ganhando espaço cada vez maior, não simplesmente porque os resíduos representam "matérias primas" de baixo custo, mas principalmente porque os efeitos da degradação ambiental decorrente de atividades industriais e urbanas estão atingindo níveis cada vez mais alarmantes. Vários projetos de reciclagem têm sido bem sucedidos.

Existem três principais vantagens decorrentes da utilização de óleos residuais de fritura como matéria-prima para produção de biodiesel: a primeira, de cunho tecnológico, caracteriza-se pela dispensa do processo de extração do óleo; a segunda, de cunho econômico, caracteriza-se pelo custo da matéria-prima, pois por se tratar de um resíduo, o óleo residual de fritura tem seu preço de mercado estabelecido; e a 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, consequentemente, a biota desses sistemas ³⁴.

Hoje segundo a ABIOVE ⁴¹, são produzido no Brasil 4,8 bilhões de litros de óleo por ano para mercado nacional e cerca de 2,4 bilhões se destinam para fins comestíveis. No país apenas 2,5 a 3,5% do óleo vegetal comestível descartado é reciclado. O Mercado anual de óleo de fritura reciclado é da ordem de 30 milhões de litros, coletados para processo industrial ou reciclagem caseira.

No Brasil, parte do óleo vegetal residual oriundo do consumo humano é destinado à fabricação de sabões e, em menor volume, à produção de biodiesel. Entretanto, a maior parte deste resíduo é descartado na rede de esgotos, sendo considerado um crime ambiental inadmissível. A pequena solubilidade dos óleos vegetais na água constitui como um fator negativo no que se refere à sua degradação em unidades de tratamento de despejos por processos biológicos e, quando presentes em mananciais utilizados para abastecimento público, causam problemas no tratamento da água ²⁴.

A produção de um biocombustível a partir deste resíduo traria inúmeros benefícios para a sociedade, pois haveria diminuição de vários problemas relacionados ao seu descarte, sendo que, além destes benefícios, ainda haveria a possibilidade de aumentar a produção e a utilização de biocombustível, como no caso o biodiesel, diminuindo a emissão de gases de efeito estufa, contribuindo com o meio ambiente ³⁹.

Apesar de não haver, ainda, uma legislação específica para descarte de óleos, consta no decreto federal nº 3179, de 21 de setembro de 1999, artigo 41, parágrafo 1º, inciso V, a aplicação de multas de até R\$ 50 milhões "a quem causar poluição de qualquer natureza em níveis tais que resultem ou possam resultar em danos à saúde humana, ou que provoquem a mortandade de animais ou a destruição significativa da flora, através do lançamento de resíduos sólidos, líquidos ou gasosos ou detritos, óleos ou substâncias oleosas em desacordo com as exigências estabelecidas em leis ou regulamentos" ²⁰.

O projeto de lei nº 296, publicado no Diário do Senado Federal em 2005, estabelecia que devia constar no rótulo das embalagens de óleo comestível, advertência sobre a destinação correta do produto após uso, mas foi vetado em 2007.

Cada litro de óleo despejado no esgoto urbano tem potencial para poluir cerca de um milhão de litros de água, o que equivale à quantidade que uma pessoa consome ao

longo de quatorze anos de vida⁴³. Ao ser descartado desta maneira, há entupimento e mal funcionamento das tubulações, tornando necessário o uso de produtos químicos que são tóxicos, o que implica danos ambientais. Além disso, ao ser despejado nas redes de esgoto, o óleo encarece o tratamento de água em até 45%⁴⁵.

A presença deste material, além de acarretar problemas de origem estética, diminui a área de contato entre a superfície da água e o ar atmosférico impedindo a transferência do oxigênio da atmosfera para a água, e também os óleos e graxas em seu processo de decomposição, reduzem o oxigênio dissolvido elevando a DBO (Demanda Bioquímica de Oxigênio), causando alteração no ecossistema aquático. A DBO é normalmente considerada como a quantidade de oxigênio consumido durante um determinado período de tempo, numa temperatura de incubação específica. Um baixo teor de oxigênio dissolvido nas águas é fatal para a vida que é comprometida diretamente quando jogamos um óleo vegetal na pia da cozinha⁴⁵.

Devido à menor densidade do óleo em relação à água, o óleo fica na superfície, criando uma barreira que dificulta a entrada da luz e a oxigenação da água, o que traz danos a todos que pertencem àquele habitat. Somado ao desequilíbrio na vida marinha, quando os óleos residuais chegam aos cursos d'água, aumenta-se o efeito estufa, pois o óleo é decomposto e libera gás metano, que é 21 vezes mais poluente que o gás carbônico devido a maior retenção de radiação solar. Quando são depositados no solo, em depósitos clandestinos, ou até mesmo quando chegam aos cursos d'água e se acumulam nas margens, estes resíduos têm a capacidade de impermeabilizar o solo, agravando os efeitos das enchentes⁴⁶.

Os óleos residuais de frituras apresentam grande potencial de oferta. Algumas possíveis fontes dos óleos e gorduras residuais são: lanchonetes e cozinhas industriais, indústrias onde ocorre a fritura de produtos alimentícios, os esgotos municipais onde a nata sobrenadante é rica em matéria graxa, águas residuais de processos de indústrias alimentícias⁴⁶.

Para se ter uma idéia, a fritura é um processo que utiliza óleos ou gorduras vegetais como meio de transferência de calor, cuja importância é indiscutível para a produção de alimentos em lanchonetes e restaurantes comerciais ou industriais a nível mundial. Em estabelecimentos comerciais, utilizam-se fritadeiras elétricas descontínuas com capacidades que variam de 15 a 350 litros, cuja operação normalmente atinge temperaturas entre 180 a 200 °C. Já em indústrias de produção de empanados,

salgadinhos e congêneres, o processo de fritura é normalmente contínuo e a capacidade das fritadeiras pode ultrapassar 1000 litros. O tempo de utilização do óleo varia de um estabelecimento para outro, principalmente pela falta de legislação que determine a troca do óleo usado ⁴⁶.

De um modo geral, o aproveitamento integrado de resíduos gerados na indústria alimentícia pode evitar o encaminhamento destes para aterros sanitários, permitindo o estabelecimento de novas alternativas econômicas e minimizando o impacto ambiental do acúmulo destes resíduos.

2.8.2. Biodiesel a Partir de Óleo Residual

O biodiesel de óleo residual apresenta vantagens sob o ponto de vista ecológico, em relação ao óleo diesel derivado do petróleo e também em relação ao biodiesel produzido a partir de outros óleos. Em comparação com o diesel, o éster de OR possui a vantagem de não emitir, na combustão, compostos de enxofre, responsáveis pela chuva ácida, além de ser rapidamente biodegradável no solo e na água.

Apesar do biodiesel de óleo de fritura ser de um óleo parcialmente oxidado, apresenta características bastante semelhantes aos ésteres oriundos de óleos refinados. A Tabela 4 traz as especificações do óleo diesel e do biodiesel. Através dela é possível perceber a semelhança das características, o que justifica que a adição de biodiesel, como para o B20, não requer adaptações nos atuais motores do ciclo diesel ¹⁶.

Tabela 4. Especificações do óleo diesel e do biodiesel do óleo de frituras ⁴⁷.

Características	Óleo Diesel	Biodiesel
Massa Específica 15 °C (Kg m ⁻³)	0,85	0,89
Ponto inicial de destilação (°C)	189	307
10% (°C)	220	319
20% (°C)	234	328
50% (°C)	263	333
70% (°C)	286	335
80% (°C)	299	337
90% (°C)	317	340
Ponto final de destilação (°C)	349	342
Aromáticos	31,5	nd
Carbono (%)	86,0	77,4
Hidrogênio (%)	13,4	12,0
Oxigênio (%)	0,00	11,2
Enxofre (%)	0,30	0,03
Índice de cetano	46,1	44,6
Número de cetano	46,2	50,8
Valor calórico (MJ Kg ⁻¹)	42,3	37,5

A diferença de propriedades entre o diesel e os óleos vegetais resulta principalmente da diferença molecular entre esses dois grupos de substâncias. O diesel é constituído de hidrocarbonetos com número médio de carbonos em torno de quatorze ⁴⁸. Os óleos vegetais são triésteres da glicerina, ou seja, produtos naturais da condensação da glicerina com ácidos graxos, cujas cadeias laterais têm números de carbonos variando entre dez e dezoito, com valor médio de quatorze a dezoito para os tipos de óleos mais abundantes. Além do grupo funcional e do tipo de éster, os óleos vegetais possuem peso molecular cerca de três vezes maior que o diesel.

A Tabela 5 resume as propriedades complementares atribuídas ao biodiesel comparadas ao óleo diesel convencional.

Tabela 5. Propriedades complementares atribuídas ao biodiesel em comparação ao óleo diesel comercial ⁴⁹.

Características	Propriedades complementares
Características químicas apropriadas	Livre de enxofre e compostos aromáticos, alto número de cetanos, ponto de combustão apropriado, excelente lubricidade, não tóxico e biodegradável.
Menos poluente	Reduz sensivelmente as emissões de (a) partículas de carbono (fumaça), (b) monóxido de carbono, (c) óxidos sulfúricos e (d) hidrocarbonetos policíclicos aromáticos
Economicamente competitivo	Complementa todas as novas tecnologias do diesel com desempenho similar e sem a exigência da instalação de uma infraestrutura ou política de treinamento
Reduz aquecimento global	O gás carbônico liberado é absorvido pelas oleaginosas durante o crescimento, o que equilibra o balanço negativo gerado pela emissão na atmosfera.
Economicamente atraente	Permite a valorização de subprodutos de atividades agroindustriais, aumento na arrecadação regional de impostos, aumento da fixação do homem no campo e de investimentos complementares em atividades rurais.
Regionalização	Pequenas e médias plantas para produção de biodiesel podem ser implantadas em diferentes regiões do país, aproveitando a matéria-prima disponível em cada local.

Os ésteres metílicos obtidos pelo processo de transesterificação de óleos residuais usados em frituras podem ser utilizados como combustível, como complemento às matérias-primas em maior disponibilidade, em motores a diesel devido às propriedades físico-químicas satisfatórias observadas, quando comparadas com as do biodiesel de óleo de soja refinado ⁴⁹.

Para ser viável economicamente o biodiesel de OR precisa mudar a destinação atual do OR, que inclui a produção de sabão, massa de vidraceiro e ração para animais, entre outros. Ainda, é necessário lembrar que apesar dos potenciais ganhos ambientais com o aproveitamento desses óleos na produção de biodiesel, atualmente não existem qualquer benefícios tributários ou incentivo fiscais ⁴⁹.

Apesar dos excelentes resultados, é inevitável admitir que o óleo de fritura traga consigo muitas impurezas, oriundas do processo de cocção de alimentos. Portanto, para

minimizar esse problema, é sempre aconselhável proceder uma prépurificação e secagem dos óleos antes da reação de transesterificação ⁴⁹.

Estima-se que 70 a 95% do custo de produção do biodiesel resultem de suas matérias-primas. Neste sentido, a utilização de óleo vegetal usado em frituras pode ser uma alternativa de redução de custos. Dependendo do valor da matéria prima utilizada não se obtém lucro e ao utilizar óleos residuais o custo de obtenção da matéria-prima pode chegar a custo zero, se esta for doada. Além disso, outros reflexos socioeconômicos são compensados, quando comparado aos óleos virgens, pois cerca de 75% da produção de biodiesel provem do óleo da soja. Esta oleaginosa, por ser atrelada à alimentação, torna susceptível o encarecimento de produtos alimentícios ligados a ela, por consequência da diminuição da oferta ⁵⁰.

A sociedade também pode ser favorecida com a transformação de óleos usados em biodiesel, pois, além de gerar empregos, desde a venda da matéria-prima até a comercialização do produto final, o governo reduz a importação do petróleo, o que garante reservas nos cofres públicos, as quais podem ser direcionadas aos setores básicos, como educação, segurança e saúde ⁵⁰.

2.9. Processos de Produção de Biodiesel

Devido às funcionalidades da estrutura química dos triacilgliceróis, um dos principais compostos presentes nos óleos vegetais, exibem uma grande versatilidade reacional por ter em sua estrutura a carbonila. Esta reatividade química pode ser aproveitada para preparação de vários materiais com inúmeras aplicações comerciais, sendo que muitos dos processos químicos de transformação dos triglicerídeos ocorrem na presença de espécies químicas em quantidades catalíticas ⁵¹⁻⁵⁴. Estas espécies, por não estarem associadas ao produto final, são consideradas como catalisadores ^{55, 56}.

Dentre os diversos fatores predominantes para obtenção de um biodiesel de qualidade, podem ser citados quatro fundamentais: escolha da matéria-prima; seleção dos catalisadores; escolha da rota alquílica e a forma de conduzir o processo.

Na literatura, alguns processos de produção de biodiesel a partir de óleos vegetais e sebo animal são descritos, tais como a transesterificação alcalina, esterificação ácida e a tecnologia de craqueamento ^{7, 23, 51, 57-62}.

• **Craqueamento:** consiste na quebra da molécula do glicerol formando ésteres, que é realizada sob altas temperaturas (acima de 350°C);

• **Esterificação:** é a reação de um ácido com um álcool para obtenção de um éster; o biodiesel será formado a partir da reação do álcool com os ácidos graxos livres;

• **Transesterificação:** consiste em um processo para redução da viscosidade dos triacilgliceróis, onde as moléculas de triglicerídeos são quebradas em um processo catalítico em meio alcoólico.

A rota tecnológica mais utilizada para a produção de biodiesel no mundo é a rota tecnológica de transesterificação metílica, nas quais óleos vegetais ou sebo animal são misturados com metanol que, associados a um catalisador, produz o biodiesel. A opção pelo metanol, principalmente em outros países, se deu pelo alto custo do etanol ^{51, 63} e enquanto que no Brasil são muitos os investimentos na rota etílica, devido à abundância de etanol.

2.9.1. Reação de Transesterificação

A reação de transesterificação, também conhecida como alcoólise é a reação de óleo ou gordura vegetal com um álcool para formar ésteres e glicerol. Para completar uma reação de transesterificação, estequiometricamente, uma razão molar de 3:1 de álcool para os triglicérides é necessário. Na prática, para ter um rendimento máximo de éster, essa relação deve ser maior do que o razão estequiométrica, para que o equilíbrio seja deslocando para o lado dos produtos e para permitir a separação do glicerol formado, veja o esquema na Figura 9 ⁶⁴.

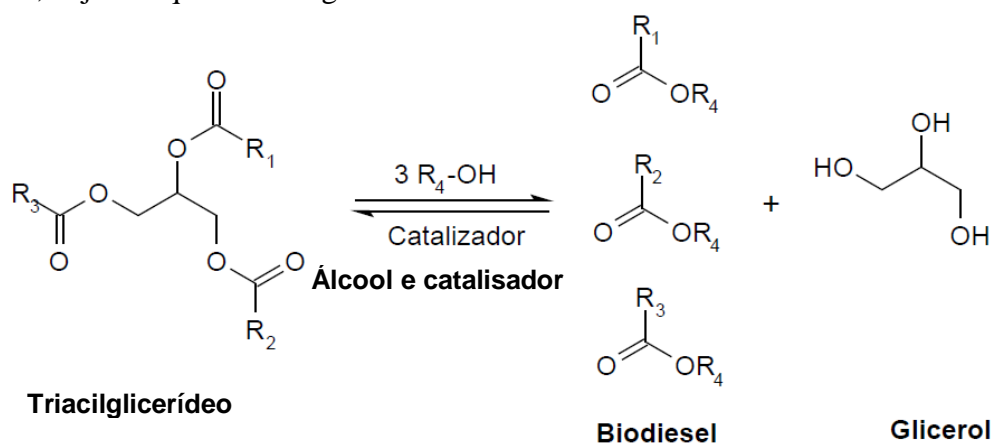


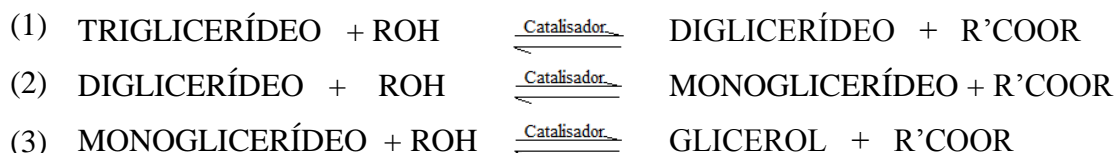
Figura 9. Reação de transesterificação dos triglicerídeos com alcoóis ^{56, 64}

A catálise utilizada para transesterificação dos triacilgliceróis pode ser ácida, básica, homogênea, heterogênea ou enzimática ²⁴. Na catalise homogênea, o catalisador está na mesma fase que os reagentes, já na heterogênea, o catalisador está num estado físico diferente do reagente. A catálise mais utilizada para óleos com baixos teores de ácidos graxos livres é o processo de transesterificação homogênea o qual será aqui detalhado.

Um catalisador é normalmente usado para melhorar a velocidade da reação. Na maioria dos casos, utiliza-se um catalisador, como por exemplo, NaOH ou KOH ⁵³. A presença dos catalisadores melhora a solubilidade do álcool na matéria-prima e sua aplicação depende da matéria-prima a ser utilizada. Por exemplo, os óleos vegetais são as matérias-primas de menores teores de ácidos graxos livres e, neste caso, tanto a transesterificação por meio de catálise básica ou ácida podem ser utilizadas. Porém, os hidróxidos são os catalisadores mais recomendados para conversão de matérias-primas com baixo índice de acidez por contribuírem com menores períodos de conversão da matéria-prima.

A reação deve ocorrer em um reator com agitação. No entanto, uma agitação muito intensa pode formar sabões, ocasionando uma emulsificação de difícil purificação ⁵⁴.

A transesterificação consiste de uma sequência de três períodos consecutivos de reações reversíveis. O primeiro passo é a conversão de triglicerídeos de diglicerídeos, seguido pela conversão de diacilgliceróis para monoglicerídeos e, finalmente, monoglicerídeos ao glicerol, produzindo uma molécula de éster em cada etapa até chegar no glicerídeo. As reações são reversíveis, embora o equilíbrio está para a produção de ésteres de ácidos graxos e glicerol, veja as Equações 1 a 3.



Equações 1 a 3. Equação geral para transesterificação dos triglicerídeos ⁶⁴

Um coproduto formado 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, umectante e emulsificante. Na indústria farmacêutica,

encontra uso em cosméticos e medicamentos. Na indústria química, é utilizado na obtenção de resinas e poliésteres ⁶⁵.

2.9.2. - Mecanismo para a Transesterificação Alcalina

O mecanismo de transesterificação com catálise básica de óleos vegetais e gorduras animais é mostrado na Figura 10.

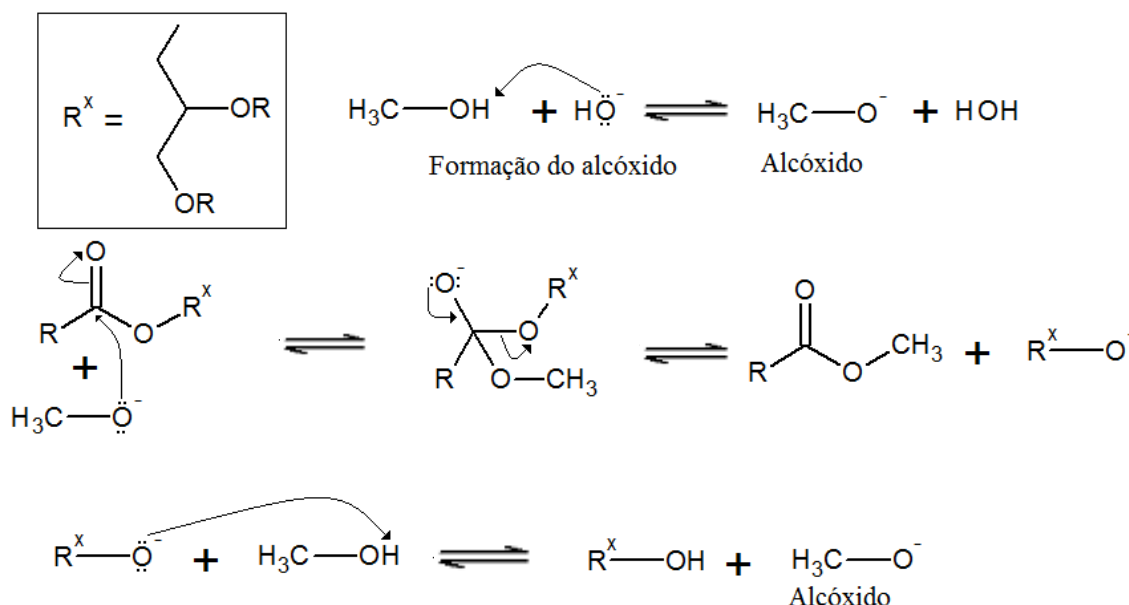


Figura 10 - Mecanismo da transesterificação metanólica do óleo catalisada por base ⁶⁶.

O mecanismo da Figura 10 mostra que inicialmente o álcool reage com a base para formar o alcóxido. Na segunda etapa temos um ataque do nucleófilo (alcóxido) no grupo carbonila do triglicerídeo (óleo) formando um intermediário tetraédrico ⁶⁷, que logo em seguida forma o éster e o ânion correspondente ao diglicerídeo. Na quarta etapa, o ânion abstrai um próton do álcool e gera o íon alcóxido que posteriormente desprotona o catalisador, regenerando a base. Posteriormente com uma segunda molécula de álcool inicia um novo ciclo catalítico até que os diglicerídeos e os monoglicerídeos são convertidos em éster e glicerina de forma análoga ⁶⁸.

A produção de biodiesel é afetada pela presença de ácidos graxos livres (AGL) e água, a água faz com que o triglicerídeo seja hidrolisado, Figura 11, aumentando a quantidade de AGL e a presença desses no óleo vegetal ocasiona a formação de sabões de ácidos graxos diminuindo o rendimento da reação de transesterificação devido ao

consumo do catalisador na reação de saponificação ^{16, 60}, como pode ser visto no mecanismo descrito na Figura 12. Sendo assim é necessária uma secagem precedendo à produção dos ésteres para a minimização da acidez e da umidade do óleo.

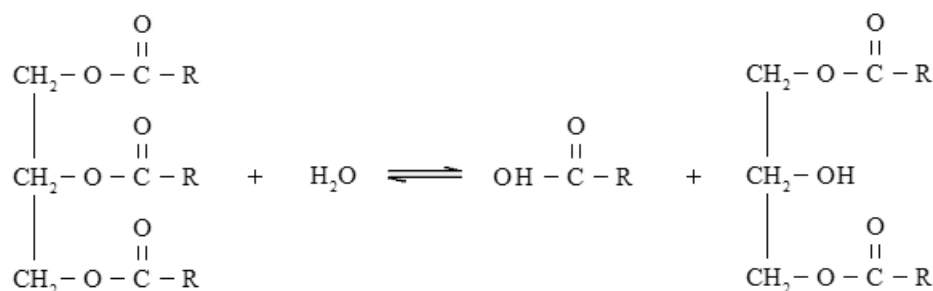


Figura 11. Hidrólise dos triglicerídeos para formar AGL ⁶⁴.

A saponificação apresenta-se como um problema no processo de obtenção do biodiesel, pois além do consumo dos hidróxidos implica também em uma maior emulsificação entre os ésteres e o glicerol, dificultando a separação de ambos através da decantação. Em alguns casos, é necessário um pré-tratamento da matéria-prima para reduzir o teor destes ácidos graxos e a partir daí, prosseguir a produção através da transesterificação alcalina.

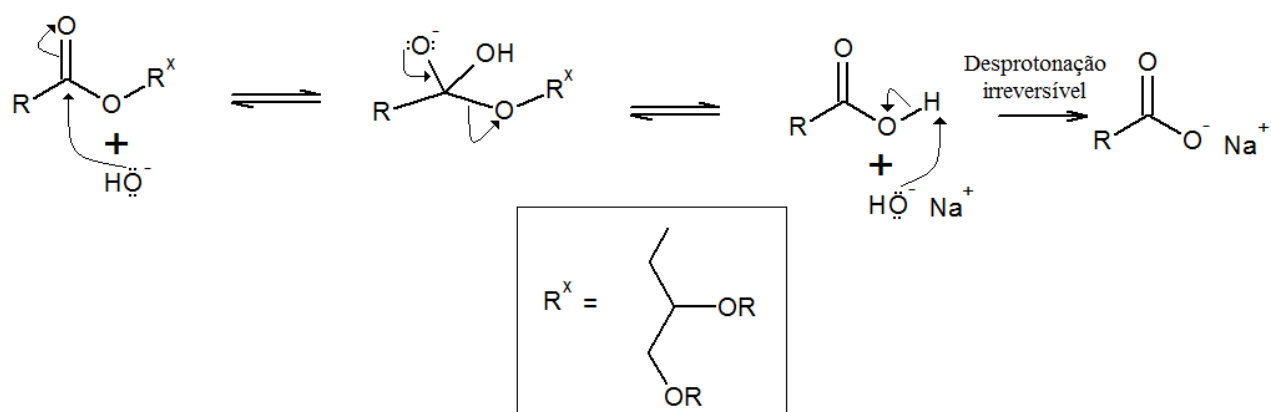


Figura 12. Mecanismo de saponificação dos triglicerídeos ⁶⁶.

Segundo a literatura ^{47, 69-72}, a presença dos ácidos graxos livres, que reflete diretamente no índice de acidez da matéria-prima, pode ser ignorada na transesterificação alcalina quando o teor de AGL apresenta-se menor que 1% em uma amostra de matéria-prima. Quando a matéria-prima apresenta um teor de AGL entre 1 e

6%, e está isenta de água, os catalisadores alcalinos são recomendados para acelerar a transesterificação, apesar da pequena quantidade de sabão que é formada no processo. Porém, é recomendada uma adição complementar dos hidróxidos catalisadores para suprir o que foi consumido na reação de saponificação. Caso a presença de água no óleo seja constatada, a transesterificação alcalina somente será recomendada quando os teores de ácidos graxos forem inferiores a 3%. A quantidade de hidróxido (catalisador) tipicamente empregada está compreendida na faixa de 0,3% a, aproximadamente, 1,5% em relação à massa da matéria-prima ⁷³.

2.9.3. - Mecanismo para a Transesterificação e Esterificação Ácida

O mecanismo de transesterificação (Figura 13) para a reação utilizando ácido tem a vantagem de não sofrer interferência de água ou impurezas, pois a presença do ácido protona a carbonila e deixa o sítio mais eletropositivo, favorecendo o ataque do álcool. A conversão ocorre de forma mais lenta se comparada com a catálise alcalina, uma vez que o álcool é um nucleófilo mais fraco que o íon alcóxido ⁷.

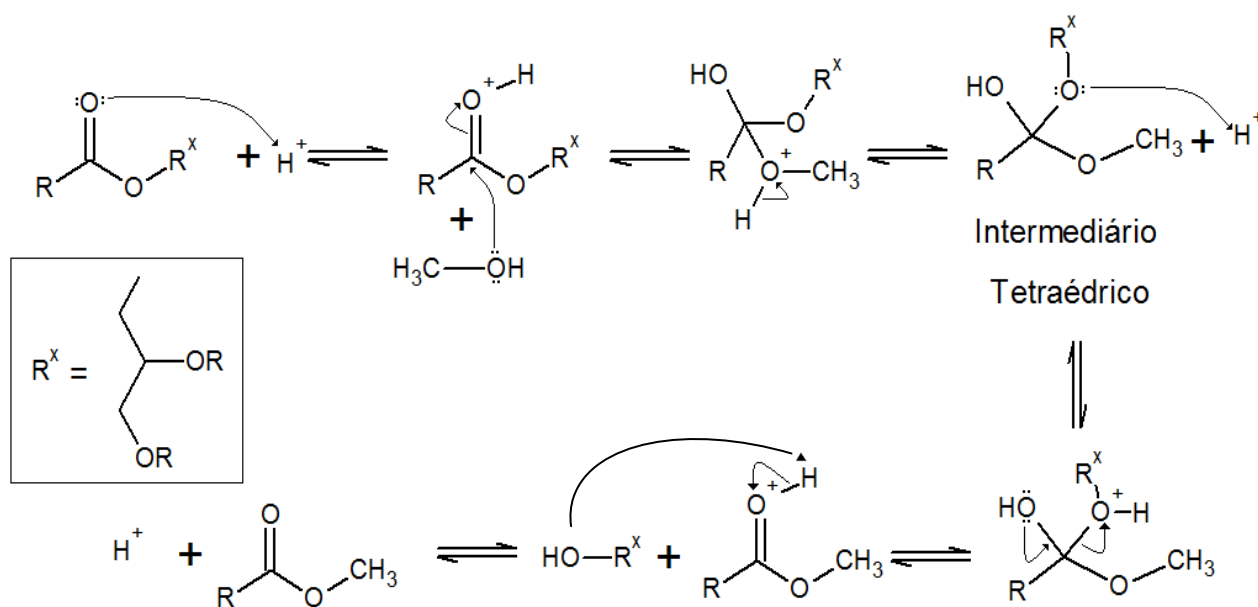


Figura 13. Mecanismo de reação de transesterificação metílica via catálise ácida ⁶⁶.

Juntamente com a transesterificação, ocorre também a reação de esterificação, como mostra a Figura 14. Então, a catálise ácida pode ser utilizada como uma forma de tratamento do óleo vegetal para obter uma mistura com baixo teor de AGL, convertendo-os em ésteres. Além disso, essa alternativa se mostra mais vantajosa do que a formação de sabão, processo utilizado para redução de acidez de óleo refinado, pois a catálise ácida converte os AGL em ésteres alquílicos³⁶.

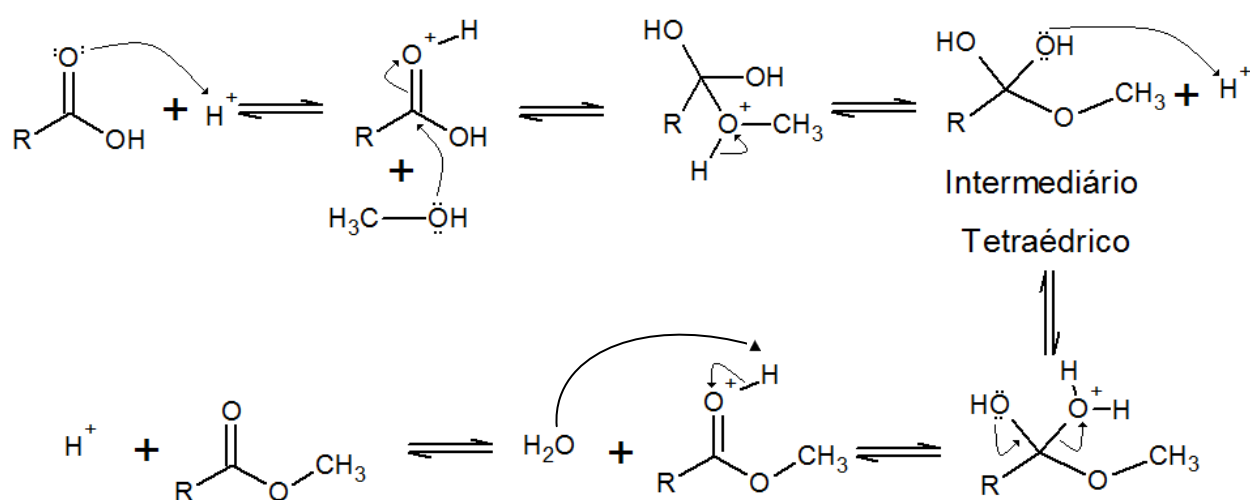


Figura 14. Mecanismo de reação de esterificação metílica.

A catálise ácida homogênea, entretanto, é o oposto da alcalina, pois é bem mais lenta e necessita de temperaturas elevadas, além de ser mais propensa a produzir resíduos mais tóxicos. Mas ela tem uma grande vantagem com relação a catálise homogênea básica: pode ser utilizada por materiais com elevados índices de AGL e umidade, uma vez que não ocasionam a saponificação⁷⁴.

A metodologia que usa a catálise ácida e em seguida a catálise básica é conhecida como catálise dupla. Nela podem-se usar as vantagens do elevado rendimento em massa e a pouca interferência da catálise ácida frente a impurezas do óleo vegetal, e a elevada velocidade de conversão em ésteres da catálise alcalina^{75, 76}.

2.9.4. Biodiesel Produzido por Catálise Homogênea Utilizando Óleo Residual

De acordo com a literatura, para que sejam obtidos rendimentos superiores a 95%, a reação de obtenção de ésteres metílicos exige uma razão molar álcool:óleo de 6:1 e uma quantidade de catalisador alcalino equivalente a 0,5-1,0% em relação à massa de óleo. No entanto, duas observações limitam a simples aplicação de uma recomendação como esta à realidade operacional: (a) primeiramente, cada matéria-prima disponível em nosso território requererá um estudo de otimização específico; e (b) as condições utilizadas para a reação de metanólise não podem ser transferidas para situações em que outros alcoóis, como o etanol, sirvam de modelo ⁷⁷.

Alguns trabalhos reportam como deve ser o processo de tratamento do óleo residual. Para Christoff et al (2006)⁷⁸, o aquecimento do material torna-se interessante pois facilita a filtração da matéria-prima, uma vez que tem o intuito de tornar a amostra pastosa em líquida. Em seus estudos, o autor aqueceu o óleo a 40 °C e, em seguida, realizou a filtração da amostra, na qual se adaptou um funil de buchner e um sistema de vácuo para posteriormente conduzir à transesterificação. No entanto, se houvesse uma etapa de pré-secagem dos óleos, o rendimento em biodiesel poderia ter sido maior. Para Geris et al (2007)⁷⁹ apenas submeteram os óleos de fritura à filtração, como pré-tratamento, a filtração dos óleos residuais é indicada, pois retém os resíduos sólidos oriundos dos processos de fritura. Silva et al (2008)⁸⁰ também apenas filtraram a amostra sob vácuo com auxílio de funil, kitassato, papel de filtro e com algodão para reter resíduos sólidos suspensos.

Usualmente, a reação é catalisada por ácidos inorgânicos fortes, como o H₂SO₄ (ácido sulfúrico). Como o sistema é reversível, ou seja, ocorre tanto a reação direta (esterificação) como a inversa (hidrólise dos ésteres), é necessário deslocar o equilíbrio para favorecer os produtos. Para isto, pode-se remover a água, a qual é gerada na reação, ou utilizar o catalisador ou o álcool em excesso. O álcool utilizado deve ser, preferencialmente, de baixo peso molecular; o metanol é o mais usado devido ao menor custo e facilidade de recuperação no processo. Apesar de ser um combustível oriundo de um óleo parcialmente oxidado, suas características são bastante próximas às do óleo diesel convencional, apresentando, inclusive boa homogeneidade obtida quando da análise da curva de destilação ^{44, 81, 82}.

Segundo experimentos de Costa Neto e Rossi (2000)⁴³, no caso específico da utilização do biodiesel de óleo de fritura usado em ônibus do transporte urbano de Curitiba, foi verificado uma eficiência parecida ao diesel. A utilização oferece grandes vantagens para o meio ambiente, principalmente em grandes centros urbanos. A utilização de resíduos de óleo de soja e gordura como matéria-prima para o biodiesel tem sido bastante estudada e sua viabilidade técnica comprovada^{43, 82-86}. Segundo estes autores, comparado ao óleo diesel, o biodiesel pode ser usado em qualquer motor de ciclo diesel, com pouca ou nenhuma necessidade de adaptação.

Quanto à rota utilizada, a produção de éster etílico é um pouco mais complexa, exigindo maior número de etapas e uso de centrífugas específicas e otimizadas para uma boa separação da glicerina dos ésteres. Estudos^{35, 87} demonstraram que a alcoólise com metanol é tecnicamente mais viável do que a alcoólise com etanol, particularmente se esse corresponde ao etanol hidratado, cujo teor em água (4-6%) retarda a reação. O uso de etanol anidro na reação efetivamente minimiza este inconveniente, embora não implique em solução para o problema inerente à separação da glicerina do meio de reação que, no caso da síntese do éster metílico, pode ser facilmente obtida por simples decantação.

A produção de biodiesel a partir de óleos de fritura usados permite reutilizar e reduzir em 88% o volume destes resíduos, sendo 2% matéria sólida, 10% glicerina e 88% éster com valor energético. Ou seja, recupera um resíduo que de outra forma provoca danos ao ser despejado nos esgotos. Castellani et al (2007)⁸⁸ relatam um acréscimo de consumo de aproximadamente 5% na utilização de biodiesel obtido através do OR em motores diesel, porém sem prejudicar seu desempenho. Ainda, relatam a redução de emissões sendo, 43% de CO₂, 37% de material particulado e 13,4% de NOx em comparação ao diesel convencional.

Segundo Ferrari et al (2005)⁵, com relação ao agente transesterificante (álcool), o processo reacional ocorre preferencialmente com álcoois como por exemplo, metanol, etanol, propanol, butanol e álcool amílico, mas metanol e etanol são os mais frequentemente empregados. Metanol é o mais utilizado no mundo devido ao seu baixo custo na maioria dos países e às suas vantagens físicas e químicas (polaridade, álcool de cadeia mais curta, reage rapidamente com o triglicerídeo e dissolve facilmente o catalisador básico). Além disso, permite a separação simultânea do glicerol. A mesma reação usando etanol é mais complicada, pois requer um álcool anidro, bem como um

óleo com baixo teor de água para levar à separação do glicerol. No Brasil, apesar do etanol apresentar-se economicamente mais vantajoso que o metanol em razão da sua matéria-prima e oferta quanto comparado ao resto do mundo, a rota metílica ainda é a mais utilizada entre as plantas brasileiras de biodiesel ⁸⁹.

Foi realizado um estudo da reação de transesterificação metílica do óleo de fritura usado por Encimar et al (2005)⁹⁰, por meio de metanol, utilizando hidróxido de sódio, hidróxido de potássio, metóxido de sódio, e metóxido de potássio como catalisadores. O objetivo do trabalho foi caracterizar os ésteres metílicos para uso como biodiesel em motores de ignição por compressão. As variáveis de reação utilizadas foram relação molar metanol:óleo de (3:1 - 9:1) A concentração de catalisador, (0,1-1,5% em peso), temperatura (25-65 °C) e o tipo de catalisador. A evolução do processo foi seguido por cromatografia gasosa. O biodiesel com as melhores propriedades foi obtido utilizando uma relação metanol:óleo de 6:1, hidróxido de potássio como catalisador (1%) e 65° C de temperatura.

Felizardo et al. (2006) ⁹¹ 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 1 hora, tendo sido usado metanol e hidróxido de sódio como catalisador. Vários experimentos foram realizados usando razões molares metanol/óleo entre 3,6:1 e 5,4:1 e catalisador a 0,2 e 1,0%. Para óleos com um valor de acidez de 0,42 mg de KOH/g, resultados mostraram que a razão metano:óleo de 4,8:1 e catalisador a 0,6% dão os maiores rendimentos de éster metílico. Além disso, um aumento da quantidade de metanol ou catalisador parece simplificar a separação/purificação das fases do éster mostrado por uma redução da viscosidade e um aumento da pureza para valores de conversão superiores a 98%.

Zheng et al. (2006) ⁹² estudaram a cinética da reação da transesterificação por catálise ácida do óleo de cozinha com excesso de metanol para possível uso como biodiesel. Foram consideradas como variáveis independentes a agitação da mistura, composição (razão molar óleo:metanol:ácido) e a temperatura. Não foi verificado diferença no desempenho quando a agitação foi feita entre 100 a 600 rpm. A razão molar e a temperatura foram os fatores mais significantes no processo. A 70 °C foram obtidas as menores proporções da razão molar, e a transesterificação foi essencialmente uma reação de pseudo-primeira-ordem devido ao grande excesso de metanol o qual faz com que a reação se complete em 4 horas. Essas condições fazem com que os ácidos

graxos livres presentes no óleo de fritura residual sejam rapidamente convertidos em éster em poucos minutos. Pouco ou nenhum monoglicídeos foram detectados durante o curso da reação, e os diglicerídeos presentes na fase inicial foram rapidamente convertidos.

Wang et al. (2007) ⁹³ pesquisaram um método em duas etapas para obtenção do biodiesel a partir de óleo de fritura usado. Foram adotados duas etapas para preparar o biodiesel a partir do óleo de fritura usado, cuja acidez apresenta 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 férrico 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.

Santos et al. (2007) ⁹⁴ desenvolveram metodologias para a obtenção de ésteres etílicos a partir dos óleos de soja residual e refinado. Foram realizadas reações de transesterificação alcalina dos óleos de soja residual e refinado variando-se a porcentagem do catalisador hidróxido de sódio na reação (1 ou 2%). Foi avaliada a influência do catalisador na quantidade dos ésteres produzidos (biodiesel), viscosidade, densidade e ponto de névoa. Os resultados demonstraram que uma maior quantidade de ésteres foi obtida, para ambos os óleos, quando empregados 2% de NaOH nas reações de transesterificação.

Völz et al. (2007) ⁹⁵ estudaram a reação de esterificação etílica (catalisada por H₂SO₄) de substâncias graxas com baixo valor comercial, que são misturas de triglicerídeos com ácidos graxos livres decorrentes da hidrólise dos óleos e gorduras. Devido a certas gorduras regionais apresentarem teores entre 10-20% de acidez (ex. sebos brutos de matadouro, óleo de farelo de arroz e óleos advindos da agricultura

familiar, etc.) o estudo da reação foi conduzido com misturas de óleo de soja comercial acidificadas artificialmente com 15% de ácido oléico PA. Sendo o etanol reagente e solvente tanto dos ácidos graxos como dos triglicerídeos, foram consideradas algumas relações molares mistura:álcool (1:3, 1:6 e 1:9). Os outros parâmetros foram a temperatura (60 e 80 °C) e a concentração percentual do catalisador em relação à massa de óleo (0,5, 1,0 e 1,5%), resultando em 18 reações. Uma vez reduzida a acidez da mistura original, esta pode ser submetida, em seguida, a uma reação de transesterificação visando converter os triglicerídeos remanescentes em biodiesel. Segundo a literatura a aplicação desta etapa é economicamente viável em misturas com teores inferiores a 1,5% de ácidos graxos. De todas as condições reacionais estudadas, oito apresentaram acidez abaixo deste valor, possibilitando a definição de condições otimizadas para um processo industrial “two-step”.

Cunha (2008)⁹⁶ analisou o reaproveitamento do sebo bovino para produção de biodiesel através das rotas metílicas e etílicas. As amostras de biodiesel foram submetidas às análises de massa específica, viscosidade, ponto de fulgor, índice de acidez, teor de água, poder calorífico e cromatografia gasosa. Os resultados ficaram dentro dos limites estabelecidos pela ANP. O biodiesel etílico se apresentou com maior potencial para geração de trabalho em motores, além de ser mais seguro, por ter ponto de fulgor mais elevado. Por outro lado, o biodiesel metílico demonstrou ser mais resistente à oxidação, além de atingir maior rendimento na sua produção.

Lima et al (2008)⁹⁷ estudaram a etanólise do óleo residual coletado em restaurante comercial utilizando os catalisadores hidróxido de sódio e de potássio. Com teor de acidez superior a 3,8%, a transesterificação do óleo residual apresentou problemas comuns a esse tipo de matéria-prima, como formação de sabão e dificuldade de separação de fases. Assim, os planejamentos experimentais foram realizados em condições específicas de modo a resolver estes problemas. O óleo residual foi caracterizado pelo teor de acidez, umidade, composição de ácidos graxos, índice de iodo, viscosidade cinemática e massa específica. Primeiramente, foi realizado um planejamento fatorial fracionário para determinação das variáveis (temperatura, razão molar etanol:óleo, tipo e quantidade de catalisador e tempo de reação) de maior influência na conversão. O hidróxido de sódio formou uma mistura pastosa e homogênea após a destilação do etanol e, por isso, foi escolhido o catalisador hidróxido de potássio para os próximos planejamentos. A temperatura de reação de 30 °C também

se mostrou a mais adequada. Além disso, os modelos estatísticos apresentaram curvatura, sendo necessária a adição de pontos axiais nos próximos planejamentos. Posteriormente, foram realizados planejamentos do tipo composto central com as variáveis mais significativas obtidas em planejamentos anteriores, visando não somente a obtenção da maior conversão, mas também bons índices de rendimento de ésteres. Os resultados mostraram que uma quantidade de KOH de 1,3%, temperatura de 30 °C, razão molar etanol:óleo residual de 8:1, tempo de 50 minutos foram adequados para uma maior conversão e rendimento de ésteres obtidos. As curvas de contorno e superfícies de resposta mostraram as melhores condições de reação de cada planejamento de experimentos. Por fim, as melhores condições de operação foram utilizadas para a obtenção dos dados cinéticos (energia de ativação e constantes).

Morandim et al. (2008) ⁹⁸ fizeram um estudo comparativo da produção de biodiesel proveniente de óleo de fritura e óleo de soja utilizando-se metanol via catálise básica. Para isso, primeiramente foi determinado o melhor catalisador, o etóxido de sódio, em ambos os casos numa concentração de 0,8% no caso do óleo de fritura e de 1% no caso do óleo de soja. Escolhido o catalisador, foram determinadas a melhor relação molar óleo: álcool (1:7 para o óleo de fritura e 1:8 para o de soja), a melhor temperatura (50 °C para o óleo de fritura e 60 °C para o óleo de soja) e o tempo ideal de reação (25 min para o óleo de fritura e 45 min para o óleo de soja), o que possibilitou um rendimento de 80% no primeiro caso e de 94% no segundo caso. Cabe salientar que o biodiesel obtido foi caracterizado através de análises físico-químicas (densidade, viscosidade, corrosão ao cobre, índice de acidez, glicerina total e pressão de vapor), estando todos os valores dentro dos limites ideais e que a porcentagem de conversão foi determinada via Cromatografia Gasosa (CG).

Meng et al (2008) ⁹⁹ também estudaram as variáveis através da otimização e obtiveram a melhor relação molar metanol:óleo de 9:1, com 1% de hidróxido de sódio, temperatura de 50 min e 90 °C e apresentou eficiência de conversão de 89,8%. As amostras tiveram as propriedades físicas e químicas satisfeitas às exigências de normas internacionais relevantes. A produção de biodiesel depende das propriedades dos ácidos graxos, alguns trabalhos encontraram um rendimento de éster de 90%, a proporção metanol:óleo de 3,48:1 e 1,26% em peso de KOH. No entanto, alguns autores como Tomasevic et al (2003) ¹⁰⁰ também realizaram com sucesso a transesterificação catalisada por álcali e óleo tendo um valor de acidez de até 4,91 mg KOH g⁻¹.

Os efeitos das variáveis da reação dos óleos residuais com metanol também foram estudados por Phan (2008)¹⁰¹. O biodiesel obtido com 90% de rendimento, com proporções metanol:óleo de 7:1, temperaturas de 30-50 °C e 0,75% em peso KOH. O teor de resíduo de carbono foi até 4% em peso. Bautista et al (2009)¹⁰² utilizaram o planejamento fatorial e composto central utilizando metanol. Estudaram o rendimento variando o índice de acidez de 0,7 a 3 e obtiveram rendimento máximo de 96% com o óleo com teor de acidez 1,88%, e 1,5% de catalisador a 45 °C.

Santos et al. (2009)¹⁰³ também estudaram as propriedades físico-químicas dos óleos residuais obtidos em estabelecimentos comerciais e residenciais, para a conversão destes em ésteres alquílicos. O autor apontou características físico-químicas dos óleos de fritura bem próximas às dos óleos virgens. A única propriedade que ficou acima dos óleos refinados, foi o teor de AGL, entretanto, estes índices mostram-se dentro do limite dos 3%. O autor não mencionou o tempo e temperatura de utilização dos óleos nos processos de cocção.

Em Charoenchaitrakool et al (2011)⁸² o objetivo do trabalho foi investigar as condições ótimas na produção de biodiesel a partir de óleo de fritura utilizando um processo em duas etapas catalisadas. Na primeira etapa, o ácido sulfúrico foi usado como um catalisador para a reação de esterificação de ácidos graxos livres e metanol, a fim de reduzir o teor de ácidos graxos livres para ser de aproximadamente 0,5%. Na segunda etapa, o produto da primeira etapa reagiu com metanol usando hidróxido de potássio como catalisador. Os resultados foram analisados utilizando a metodologia de superfície de resposta e as condições ótimas para a produção de biodiesel foram obtidas quando se utilizou a razão metanol:óleo de 6,1:1, e 0,68% de ácido sulfúrico em peso a 51 °C com um tempo de reação de 60 min na primeira etapa. Usando uma razão molar de metanol:óleo de 9.1:1, 1% de KOH, a 55 °C com um tempo de reação de 60 min, a porcentagem de éster metílico no produto obtido foi de $90,56 \pm 0,28\%$. Além disso, as propriedades do biodiesel produzido apresentaram valores dentro das faixas aceitáveis do padrão tailandês.

2.9.5. Variáveis da Transesterificação que Influenciam no Rendimento Reacional

Para se obter um biodiesel de qualidade, é preciso estar atento às condições da matéria-prima utilizada para a produção do combustível. O grau de deterioração dos óleos está intimamente ligado à presença de insaturações, à natureza do alimento frito e, principalmente, à temperatura e ao tempo em que o material foi exposto à fritura e à armazenagem. Tais condições contribuem para elevar a quantidade de propriedades indesejáveis nas reações químicas de transformação dos óleos em biodiesel, das quais se destacam duas: a umidade e a acidez da matéria-prima ⁷.

Além da qualidade da matéria-prima afetar a qualidade da conversão de materiais graxos em ésteres, outros parâmetros, que serão descritos a seguir, também são importantes para se obter melhores conversões de materiais graxos em ésteres.

2.9.5.1. Composição em ácidos graxos

Assim como o tamanho da molécula e a quantidade de insaturações determinam o ponto de fusão dos óleos vegetais, tais aspectos dos ácidos graxos presentes na matéria-prima a ser empregada para produção de biodiesel, também interferem nas propriedades físico-químicas do combustível. Com relação ao tamanho da cadeia dos ácidos graxos, quanto maior for a molécula, maior será o número de cetano, que propicia melhores condições à combustão, e lubrificidade do combustível. No entanto, cadeias muito grandes levam a maior ponto de névoa, dificultando o uso do biodiesel em regiões com temperaturas baixas ^{16, 104}.

Concernente às saturações, quanto menor a quantidade de insaturações presentes na cadeia, maior será o número de cetano e do ponto de névoa do biodiesel. Já a cadeias mais insaturadas tornam-se menos estáveis quimicamente. Essa última característica pode sujeitar o combustível à oxidação se não for armazenado ou transportado adequadamente, ou até mesmo oxidá-lo no motor, o que pode comprometê-lo. Portanto, tanto os ésteres provenientes de ácidos graxos saturados (láurico, palmítico) como os poli-insaturados (linolênico, linoléico) apresentam características indesejáveis⁴⁴. Os combustíveis que apresentam melhores resultados, de forma resumida, são aqueles que possuem maiores quantidade de ácidos graxos mono-insaturados, como o oléico e ricinoléico.

2.9.5.2. Razão molar, Temperatura, Tempo e Rotação

A razão estequiométrica da transesterificação demanda 3 mols de álcool para 1 mol de TG. Entretanto, devido à reversibilidade da reação, podem ser empregadas quantidades de álcool acima do recomendado para que maiores conversões sejam obtidas. Porém altas razões molares entre álcool e óleo tornam difícil a separação do glicerol.

Foi avaliada a capacidade de conversão do óleo de soja via rotas metílica e etílica para produção de ésteres (metílicos ou etílicos) empregando o hidróxido de potássio como catalisador. Empregando razão molar álcool/óleo de 6:1, foram variadas as condições de síntese: tipo de álcool (metanol ou etanol), quantidade de catalisador (KOH) e temperatura de reação⁷. Biodiesel com as melhores propriedades foi obtido utilizando etanol:óleo de 12:01 e 1% de catalisador⁵⁴.

Normalmente, na transesterificação utilizando metanol utiliza-se uma temperatura dentro da faixa de 40 a 70 °C, já para etanol é mais usual na faixa de 35 a 80 °C. Embora grande parte dos estudos aponte estas temperaturas de reação, alguns autores adotaram temperaturas inferiores, inclusive temperatura ambiente, o que demonstra menos gasto com consumo energético. No entanto, vale a pena destacar que quanto maior a temperatura, menor é o tempo de reação; temperaturas em torno de 45 °C já garantem bons resultados^{1-7,85}.

Com relação ao tempo, muitos autores não precisaram de mais de 1 hora de reação, quando utilizado catalisadores básicos. Já para catalisadores ácidos, o tempo médio de reação foi de 3 h¹⁰⁵.

A agitação deve ser intensa, para poder transferir quantidades de massa de triglicerídios da fase do óleo para a interface com o metanol, pois a mistura da reação é heterogênea, consistindo em duas fases, nesse caso quanto maior a agitação maior a transesterificação de massa¹⁰⁶. Ao acrescentar NaOH-MeOH ao sebo bovino derretido em um reator, após um tempo de reação sem agitação nada ocorre, sugerindo a necessidade de agitação para a reação ter início²⁴.

Ao esterificar os AGL presentes no óleo de dendê¹⁰⁷, o parâmetro de maior influência na reação foi a temperatura, seguido da massa do catalisador e do tempo, e, com menor relevância, a razão molar etanol:óleo. Quanto maior a temperatura, menores são o tempo de reação, a concentração do catalisador e a razão álcool/óleo. O melhor

resultado obtido pelo autor foi quando se empregou uma razão molar etanol:óleo de dndê 5:1, a uma temperatura de 101 °C, com 0,9% de H₂SO₄ (ácido sulfúrico) como catalisador; com estas variáveis, conseguiu-se completar a reação com 35 minutos. Foi possível reduzir o índice de acidez, que antes era 5,07% para 0,9%, valor o qual já se permite realizar a transesterificação alcalina com bons rendimentos.

2.9.5.3. Tipos de Catalisadores.

Catalisadores são substâncias que diminuem a energia necessária para que ocorra a reação, sem que sejam consumidos no processo químico. Eles oferecem um mecanismo alternativo para que as reações ocorram e podem ser básicos, ácidos e enzimáticos.

Catalisadores Alcalinos

Como já citado os mais empregados são o hidróxido de potássio (KOH) e o hidróxido de sódio (NaOH) devido a maior disponibilidade e baixo custo. Outros catalisadores também são empregados, como carbonatos e os alcolatos, como metóxidos, etóxidos, e, em menor proporção, propóxidos e butóxidos de sódio e potássio. Os alcolatos, no entanto, possuem preços mais elevados que os hidróxidos de metais alcalinos, e, também, apresentam maior dificuldade de manipulação, devido ao seu caráter muito higroscópico ⁵⁸.

Na transesterificação conduzida por catálise básica, o álcali é dissolvido no álcool e, posteriormente, adicionado ao óleo. Neste tipo de processo, são empregados reatores com agitação, os quais podem ser aquecidos ou não.

A redução nos custos de operação não se limita apenas no valor dos reagentes, mas também nas temperaturas e pressões utilizadas nos processos de produção de biodiesel, o que significa redução nos custos energéticos da empresa. No entanto, o tempo de reação é relativamente longo, cerca de 1 a 2 h, e, como é necessário o processo ocorrer em reatores agitados, o consumo energético ainda é alto e os custos associados a ele também. Outra economia significativa decorrente do uso de catalisadores alcalinos é uso de menor relação molar álcool:óleo. A quantidade de catalisador utilizado na reação é de cerca de 0,5 a 1% da massa do óleo. O acréscimo da

concentração do catalisador básico não aumenta as taxas de conversões, ao contrário, gera um custo a mais para remoção dos catalisadores no fim da reação.

Embora os catalisadores básicos sejam uma realidade, este tipo de processo ainda está distante de ser completamente otimizado para produção de éster etílico de óleo vegetal devido às limitações do processo ⁵⁸.

Catalisadores ácidos

Os catalisadores homogêneos ácidos mais utilizados são ácido sulfúrico, ácido fosfórico e ácido clorídrico⁷⁴. Eles apresentam menores taxas de conversão de ésteres quando comparado aos catalisadores básicos. Somado a isto, têm-se maiores demandas de catalisador e tempo (necessita de cerca de 3 horas para uma conversão completa), o que implica aumento do consumo energético, tendo em vista que a maior parte dos processos realizados por catalisadores ácidos requerem aquecimento, o que acontece acima de 100 °C ¹⁰⁸.

Além disso, associa-se a capacidade de corrosão dos ácidos empregados, os quais podem prejudicar os equipamentos e ocasionar riscos ambientais. Uma vantagem dos catalisadores ácidos é a sua possibilidade de utilização com álcool que não seja completamente anidro.

Embora apresente alguns aspectos desfavoráveis com relação aos catalisadores básicos, os catalisadores ácidos são indicados para a produção de biodiesel a partir de lipídeos com elevados índices de AGL e umidade, uma vez que realizam, simultaneamente, a esterificação e a transesterificação. Os catalisadores ácidos apresentam uma importante alternativa para a produção de biodiesel de óleos de fritura, resíduos gordurosos de caixas de gordura, sebo bovino, entre outros ⁹².

2.9.5.4. Umidade

A umidade presente na matéria-prima promove a desativação do catalisador (quando este for básico) e, posteriormente forma ácidos graxos livres. Para que isso não ocorra, é aconselhável que o índice de umidade do material não ultrapasse 0,10%. Na rancidez hidrolítica, tem-se a hidrólise de óleos e gorduras, da qual se originam os ácidos graxos livres. Esse tipo de deterioração pode ser provocado por enzimas, agentes

químicos (ácidos ou bases), umidade, altas temperaturas e pode ser agravado pela quantidade de tempo que os óleos foram utilizados na fritura^{47,109}.

2.9.5.5. Índice de Acidez.

O índice de acidez está diretamente relacionado com a quantidade de ácidos graxos livres presentes no material lipídico e representa a quantidade de hidróxido de sódio ou potássio, em miligramas, necessários para neutralizar os ácidos graxos livres do material. A acidez de um óleo não pode ser entendida como uma constante, pois ela se origina da hidrólise parcial dos triacilglicerídeos e, por este fato, está associada ao grau de degradação da matéria-prima¹⁰⁴.

Para produzir uma reação catalisada por base, o teor de ácidos graxos livres precisa estar abaixo de 3%. Quanto mais alta a acidez da matéria-prima, menor é a eficiência de conversão. Ambos, excesso e insuficiência de catalisador podem causar a formação de sabões. O que promove a desativação do catalisador e a formação de moléculas de água durante o processo encarecendo a separação do glicerol e a purificação do biocombustível⁷⁸. O estudo da transesterificação do sebo bovino, catalisado por NaOH com presença de AGL e água mostraram que a presença de ácidos graxos livres (adicionados ou pré-existent) e água reduzem sensivelmente o rendimento do processo de transesterificação alcalina³¹.

Por isso o pré-tratamento com ácido é indicado, pois os AGL serão esterificados a alquil-éster e o material lipídico livre de AGL segue à transesterificação. Além disso, é preciso utilizar metanol ou etanol anidro, os quais são mais dispendiosos que seus respectivos hidratados. Na rancificação oxidativa tem-se a autooxidação dos triacilgliceróis com ácidos graxos insaturados pelo oxigênio do meio atmosférico, formando hidroperóxidos e peróxidos. Esses, por sua vez, originam compostos voláteis, como aldeídos e cetonas. A rancificação oxidativa pode ser acelerada por meio de pró-oxidantes. Os principais são: pigmentos vegetais (clorofila) ou animais (compostos de hematina, hemoglobina, mioglobina e citocromo) e luz¹¹⁰.

Ao analisar o índice de acidez de 4 amostras de óleos residuais, onde a temperatura utilizada no processo de cocção era entre 210 a 300 °C, os valores foram superiores ao valor observado para o óleo de soja refinado. Mesmo com valores altos, as amostras mostraram-se de qualidade, pois o índice de acidez não chegou a 1,5%, mesmo para estabelecimentos que utilizaram o óleo por 15 dias¹¹¹. O que sugere que para um

determinado óleo ultrapassar índice de acidez de 3% dependerá do tempo de uso e das adições que forem feitas nele.

Para comprovar que a elevada acidez influencia negativamente alguns trabalhos⁵¹ utilizaram um material lipídico com teor médio de umidade de 3% e com elevado índice de acidez de cerca de 75%. O material foi catalisado por hidróxido de sódio (NaOH) e não resultou em biodiesel, permanecendo a amostra pastosa. Os resultados também não foram positivos para duas etapas (esterificação e transesterificação). No entanto, quando o autor utilizou a mesma amostra para reagir com catalisadores ácidos, os resultados foram satisfatórios³⁴.

A utilização dos alcóxidos também tem sido estudada, como metilato de potássio, metilato de sódio e etilato de sódio para produzir biodiesel de óleos residuais de fritura, cuja reação teve as concentrações de catalisador e álcool (metanol) variadas. Em um trabalho¹¹¹ o autor variou as concentrações de álcool (metanol), as quais foram 30 e 50%, e de catalisador, que foi utilizado 1, 1,5 e 2%. Para todos os casos, o metilato de sódio foi o que teve melhores rendimentos, destacando-se a reação na qual foi empregado 50% de metanol e 2% de catalisador, cujo rendimento chegou a 91,38% em biodiesel. Para as mesmas quantidades utilizando o metilato de potássio e sódio, os valores obtidos foram 85, 80 e 83,28%, respectivamente. O pior resultado alcançado pelo autor foi quando este utilizou 30% de metanol e 1,5% de metilato de potássio, o que indica a influência da quantidade dos reagentes e do tipo de catalisador empregados no processo. A adição de sulfato férrico ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) para converter os AGL presentes no óleo, em biodiesel também tem sido estudadas e o rendimento atingiu 86,1%. Para tanto, o autor necessitou de 3 h de reação, com 3% de catalisador a uma razão molar etanol:óleo 8:1¹¹².

Barros et al (2008)¹¹³ desenvolveram a transesterificação de catálise básica, esterificação seguida pela transesterificação de catálise básica, e transesterificação de catálise ácida de um material lipídico com cerca de 75% de acidez em ácido oléico. A última reação foi a única que originou resultados positivos (rendimento superior a 90% em biodiesel), cuja explicação, segundo os autores, foi devido ao elevado índice de acidez do material. Embora o material utilizado pelo autor fosse resíduo gorduroso de caixa de gordura de um shopping Center, tais análises servem como parâmetro para analisar a influência do alto teor de ácidos graxos livres no rendimento das reações químicas.

Pereira et al (2009)¹¹⁴ embora tenham usado óleo de farelo de arroz degomado, conseguiu reduzir o índice de acidez do óleo utilizado por eles de 21,8% para 3%, que serve como parâmetro para analisar a redução de acidez dos óleos usados em fritura. Nos experimentos, variaram o tempo de reação, que foi entre 0,5 e 5,0 h, a razão molar, que variou de 4:1 a 14:1 (etanol:óleo), e a quantidade de catalisador, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ que foi de 0,0 a 4,0%. Os melhores resultados obtidos foram com o tempo de reação de 3 h, na qual se obteve o máximo de conversão, com a razão molar 8:1 (etanol:óleo) e 3% de catalisador. Quando a quantidade de catalisador é aumentada o rendimento diminuiu, além de ter outra implicação: mais custos com catalisador.

2.9.5.6. Tipos de Álcool

O álcool mais empregado na produção de biodiesel é o metanol. Este é mais empregado por diversos fatores, como baixo valor, e por ter a menor cadeia e maior polaridade. Por razão desta última condição, a separação dos ésteres da glicerina é realizada de maneira mais fácil ⁷.

Entre outras vantagens obtidas com o uso do metanol para produção de biodiesel pode-se destacar maior reação do metanol (para as mesmas condições de operação); menor consumo de energia, por consequência de menor tempo e temperatura exigidos no processo (cerca de 45 minutos e 60 °C); e consumo de metanol cerca de 30% a menos do que o etanol (para cada 1.000 L de biodiesel produzido, são necessários 90 Kg de metanol ¹³.

Apesar de oferecer várias vantagens com relação ao etanol, o uso do metanol requer mais cuidados devido à maior volatilidade e ao seu caráter altamente tóxico, pois, embora possa ser obtido da biomassa, tradicionalmente ele é produzido a partir de fontes fósseis. A rota etílica, no entanto, apresenta vantagens frente ao metanol, como: disponibilidade do álcool no Brasil, os ésteres etílicos apresentam maior índice de cetano e lubricidade, quando comparado aos ésteres metílicos; produz biodiesel 100% renovável, uma vez que no Brasil o etanol é sintetizado pela biomassa. Além disso, o etanol é menos tóxico e menos volátil que o metanol ⁴³.

Assim como o metanol tem algumas inconveniências, tanto durante como após a produção, o biodiesel etílico também as tem. São elas: maior dificuldade de separação da fase glicídica, por consequência da maior afinidade do etanol com a glicerina;

dificuldades com a desidratação do álcool, devido ao azeotropismo (quando duas ou mais substâncias no estado líquido apresentam o mesmo ponto de ebulição, comportamento semelhante a uma substância pura) do etanol, o que implica maiores gastos energéticos ⁴³.

Kutkoski et al. (2008) ¹¹⁵ obteve rendimentos de 98,52% para as amostras de óleo de soja bruto utilizando etanol, e 99,90% utilizando metanol com óleo de soja bruto. Ambas foram conduzidas em catalise homogênea com hidróxido de sódio (NaOH). Como é possível perceber, as duas reações obtiveram rendimentos bastante satisfatórios. No entanto, o que as diferenciou foi o tipo de álcool empregado; o metanol obteve melhor resultado. Apesar de ser um processo relativamente rápido e apresentar elevada taxa de conversão, o biodiesel gerado não é economicamente competitivo com os combustíveis de origem não-renovável. A isto, associam-se a não reutilização dos catalisadores e a necessidade de neutralização dos mesmos no final de cada síntese.

2.10. Planejamento Experimental Estatístico

Em processos industriais há vários fatores ou variáveis que afetam a qualidade do produto final. A tarefa da otimização de um determinado processo pode ser prolongada e dispendiosa se uma ferramenta adequada não for utilizada. O planejamento experimental estatístico vem sendo considerado uma ferramenta eficaz e imprescindível para o desenvolvimento de processos, principalmente quando um grande número de variáveis está envolvido. Tal ferramenta é um conjunto de técnicas matemáticas e estatísticas, cuja aplicação permite selecionar a combinação de níveis das variáveis independentes na obtenção da melhor resposta para uma dada situação, ou seja, otimizar a resposta de um determinado processo ¹¹⁶.

A quimiometria pode ser definida como a aplicação de métodos matemáticos, estatísticos e de lógica formal para o tratamento de dados químicos. Conforme o objetivo do estudo, a quimiometria pode ser caracterizada em algumas áreas de aplicação como: processamento de sinais analíticos, planejamento e otimização de experimentos, reconhecimento de padrões e classificação de dados, calibração multivariada e métodos de inteligência artificial ¹¹⁷.

Métodos multivariados, aqueles utilizados quando se tem duas ou mais variáveis (fatores) envolvidas, transformam dados em informação. A principal vantagem de utilizar métodos multivariados está na redução do número de ensaios realizados com planejamentos experimentais e ainda obter resultados mais confiáveis do que aqueles provenientes de métodos univariados, aqueles utilizados quando se tem apenas uma variável ¹¹⁸. Análise Fatorial é um método multivariado que tem como objetivo examinar a interdependência entre variáveis e a sua principal característica é a capacidade de redução de dados.

Juntamente com a seleção de variáveis a serem estudadas e que provavelmente interferem no sistema, é preciso avaliar a metodologia experimental (tempo, custo...). As variáveis que não forem selecionadas devem ter seus valores fixados durante todo o experimento ⁶⁸.

Nos planejamentos experimentais onde as variáveis são exploradas em 2 níveis, é comum codificá-los usando os sinais (+) e (-). A atribuição desses sinais aos níveis superiores ou inferiores é feita de forma arbitrária e não interfere na realização dos experimentos ou interpretação dos resultados, além de permitir esquematizar o planejamento na forma de matriz de planejamento. Os efeitos obtidos em cada um dos experimentos avaliados são, posteriormente, utilizados para gerar informações a respeito das tendências de cada fator estudado. Os efeitos são avaliados de acordo com a mudança ocorrida na resposta quando se move do nível baixo (-) para o nível mais alto (+) ⁶⁸.

A abordagem experimental consiste em variar todas as variáveis ao mesmo tempo. A razão para isso é que variáveis podem se influenciar mutuamente e o valor ideal para uma delas pode depender do valor da outra. Este comportamento é chamado de interação entre variáveis que consiste em um fenômeno frequente, sendo que raramente observam-se situações em que duas variáveis atuam de forma independente.

O efeito de um fator é definido como a mudança na resposta causada pela variação de nível ou níveis do fator. Para estudar o efeito de qualquer fator sobre a resposta é preciso fazê-lo variar e registrar o resultado dessa variação. Isso implica na realização de ensaios em, pelo menos, dois níveis. Alterações nos níveis das variáveis de processo podem afetar o resultado experimental através de seus efeitos principais (efeitos individuais) e de interação com outras variáveis de processo, mas seus níveis

podem ser variados de forma independente uns dos outros durante o modelamento, como acontece nos planejamentos fatoriais ¹¹⁷.

O planejamento experimental estatístico pode ser realizado pelo software *Statistica* e, dentre as várias análises feitas por este programa computacional, os resultados podem ser fornecidos em forma de gráficos, tais como: os gráficos de pareto e de superfícies de resposta. O gráfico de pareto apresenta o efeito real das variáveis independentes sobre a variável dependente. Os valores dos efeitos estimados apresentados neste gráfico possibilitam verificar se as variáveis independentes são estatisticamente significativas ¹¹⁷.

O Delineamento de Experimentos são testes conduzidos de forma planejada, sendo os fatores alterados de modo a avaliar seu impacto sobre a resposta. A metodologia de superfície de resposta é essencialmente um conjunto de técnicas estatísticas usadas em pesquisas, com a finalidade de determinar as melhores condições e dar maior conhecimento sobre a natureza de certos fenômenos. O gráfico de superfície de resposta fornece uma visualização tridimensional da variação de duas variáveis independentes em relação à variável dependente ¹¹⁹.

Com o uso das metodologias citadas é possível aperfeiçoar as condições de processo, maximizando rendimentos, produtividade e viabilidade comercial, minimizando custos, ou mesmo conduzindo o processo à obtenção de um produto com as especificações desejadas, melhorando os resultados obtidos.

2.11. Coeficiente Expansão Térmica e Densidade

A dimensão de alguns materiais pode sofrer uma grande variação em função do aumento de temperatura em virtude da troca de calor, enquanto outros praticamente não sofrem alterações. Ele é de fundamental importância, principalmente quando se trata de líquidos, pois o transporte e o armazenamento devem ser planejados considerando o valor do coeficiente de expansão térmica ^{120, 121}.

O coeficiente de expansão térmica (β) também chamado de coeficiente de expansão volumétrica ou expansividade volumétrica indica a variação de volume (V) provocada pela variação da temperatura (T) enquanto a pressão (P) permanece constante ⁶⁹, sendo definido como mostra a Equação 4:

$$\beta = \left(\frac{1}{V} \right) \times \frac{\partial V}{\partial T} \quad \text{Equação 4}$$

A densidade do biodiesel está diretamente ligada com a estrutura das suas moléculas, devido ao fato que quanto maior a interação intermolecular, mais próximas as moléculas estarão. Então quanto maior o comprimento da cadeia carbônica do éster, maior será a densidade, porém, o valor diminui com o aumento das duplas ligações. Consequentemente, esses materiais com maior densidade apresentarão o coeficiente de expansão térmica menor ⁶⁸.

Faz-se necessário ter o conhecimento de um algoritmo matemático para a correção da densidade devido a inserção do biodiesel na matriz energética do Brasil. A comercialização brasileira de biocombustíveis é feita utilizando volumes de referência à 20,0 °C, como as operações de descarga ocorrem em temperatura ambiente é necessário ter o conhecimento das variações do volume de acordo com a temperatura ⁶⁸.

Cabe ressaltar que é de extrema importância a determinação do coeficiente de dilatação e do algoritmo matemático para correção da densidade para cada tipo de biocombustível, visto que a variação da composição altera estes valores de acordo com trabalhos desenvolvidos por integrantes do LABIQ-UFU ^{36,68}.

E este trabalho vem contribuir com a determinação do coeficiente de dilatação térmica, do algoritmo matemático para conhecimento da variação da densidade do óleo residual com a variação de temperatura e a otimização das condições reacionais para o biodiesel de óleo residual. Outro foco muito importante é o estudo do rendimento em função da variação do índice de acidez para etanólise e metanólise, que não tem aparecido de forma tão completa na literatura.

3. OBJETIVOS

- Pré-tratamento e caracterização físico-química do óleo residual adquiridos de uma fonte local.
- Obtenção de biodiesel a partir do óleo residual pelas rotas metílicas e etílicas por catálise básica.
- Estudo de secagem do biodiesel metílico e etílico de óleo residual.
- Caracterização físico-química dos biodieseis metílicos e etílicos de óleo residual.
- Determinação dos coeficientes de expansão térmica dos biodieseis metílicos e etílicos de óleo residual.
- Determinação do melhor modelo (algoritmo matemático) para correção de densidade para os biodieseis de óleo residual metílico e etílico.
- Estudo das variáveis de processo para a reação de transesterificação metílica e etílica utilizando catálise básica homogênea a partir do óleo residual.
- Otimização para o rendimento da reação de transesterificação alcalina via rota metílica e etílica com óleo residual aplicando o método de superfície de resposta.
- Estudo das variáveis de processo para a reação de esterificação metílica utilizando diferentes ácidos a partir do óleo residual.
- Caracterização dos biodieseis otimizados: análise termogravimétrica, e espectroscopia de infravermelho, cromatografia de camada delgada e cromatografia gasosa.

4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

4.1. Reagentes, Materiais e Equipamentos

Foi utilizado óleo residual de soja de uso doméstico adquiridos num restaurante do mercado local (Uberlândia-MG), álcool etílico absoluto P.A. (Dinâmica, 99,8%), álcool metílico P.A (Dinâmica, >99%), hidróxido de sódio P.A. (Vetec, 99%) e hidróxido de potássio P.A. (Vetec, 85%) para a reação de transesterificação alcalina.

4.2. Produção do Biodiesel

Na Figura 15 tem-se o esquema geral para transesterificação do óleo residual via catálise básica.

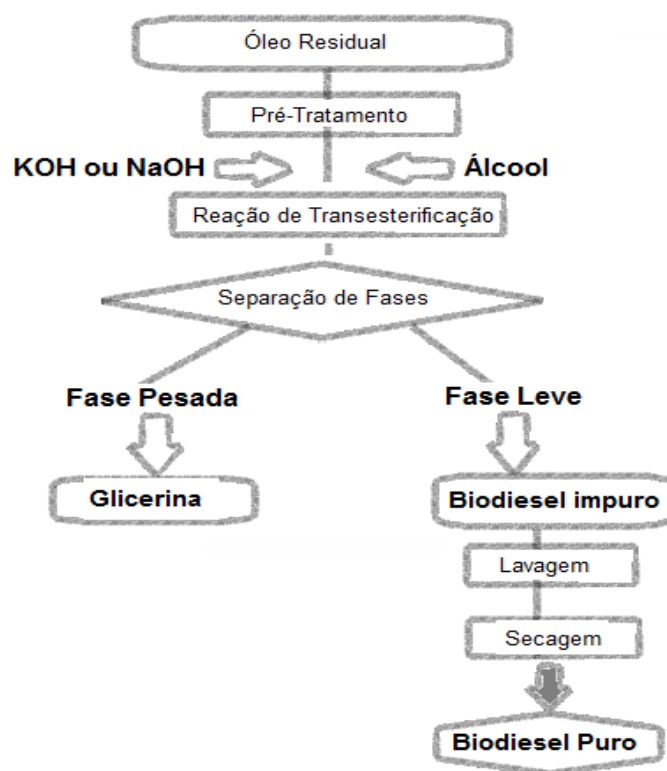


Figura 15. Esquema geral da produção de biodiesel via catalise básica.

4.2.1. Catálise Alcalina

Rota Metílica

A produção do biodiesel metílico de óleo residual por catálise alcalina (BMR) foi realizada a temperatura ambiente, com uma massa de 100 g de OR e 26 g de metanol, o que corresponde a uma razão molar 1:7 do óleo:álcool, e 2 g de KOH (catalisador). O cálculo da razão molar utilizada está detalhado no Anexo 3.

Primeiramente foi misturado o metanol com o catalisador até homogeneizar para formação do metóxido. Em seguida a mistura anterior foi colocada no óleo residual com agitação por barra magnética por 1 hora em frasco de vidro tampado, em seguida, a mistura foi transferida para um funil de decantação e foi mantida em repouso por 1 hora até a completa separação da fase rica em glicerina (fase inferior) e da fase rica em ésteres metílicos (fase superior).

Removeu-se a fase inferior do funil de decantação e realizou-se 6 lavagens com água destilada quente (temperatura aproximada de 85 °C) do produto obtido, buscando retirar os resíduos, subprodutos e excedentes de álcool ou catalisador. Toda a água de lavagem foi drenada juntamente com outros resíduos e colocados em um frasco, e em balão de fundo redondo se recolheram os ésteres metílicos que foram levados a um sistema de destilação a pressão reduzida para um processo de secagem que foi realizado a 100 mmHg, 80 rpm e 80 °C por um período de 1 hora. O produto final transferido para um frasco de vidro envolto em papel alumínio e mantido ao abrigo da luz e temperatura ambiente para posterior análise.

Rota Etílica

A produção do biodiesel etílico de óleo residual por catálise alcalina (BER) foi feita com uma massa de 100 g de OR e 37 g de etanol, o que corresponde a uma razão molar 1:7 óleo:álcool, e 2 g de KOH (catalisador). Ao procedimento do BMR foi acrescentado uma etapa de rota-evaporação após a realização da reação para a retirada do etanol que dificulta a separação das fases. Este processo foi realizado à 100 mmHg, 80 rpm e 80°C por um período de 20 minutos.

As demais etapas da metodologia foram idênticas à rota metílica com a substituição do metanol pelo etanol.

4.2.2. Catálise Ácida

A catalise ácida metanólica foi utilizada para esterificação e redução da acidez. A primeira etapa da catálise ácida, consiste na mistura do óleo, do metanol e do catalisador ácido (ácido clorídrico ou ácido sulfúrico). As razões estudadas entre o óleo:metanol em gramas foram de 3:1 e de 1:1, a porcentagem em massa de catalisador foi de 1 e 3%. A mistura foi colocada em um balão de fundo redondo num sistema de refluxo com temperatura controlada em 30 e 60 °C e deixada reagir por um tempo mínimo de 1 hora. As outras condições estão contidas na Tabela 25.

Após o período reacional a mistura foi transferida para um funil de decantação por 1 hora para a separação de fases. Logo após foi observada a formação de 2 fases, sendo, a fase superior rica em metanol e glicerina, enquanto na fase inferior se encontravam os ésteres metílicos. A fase inferior do funil de decantação foi transferida para outro funil de decantação no qual se realizaram 6 lavagens com água destilada quente (temperatura aproximada de 85 °C) do produto obtido, buscando retirar os resíduos, subprodutos e excedentes de álcool e catalisador.

Toda a água de lavagem foi drenada juntamente com outros resíduos e colocados em um frasco. Em balão de fundo redondo recolheram-se os ésteres metílicos que foram levados a um sistema de destilação à pressão reduzida para um processo de secagem que foi realizado a 100 mmHg, 80 rpm e 80 °C por um período de 1 hora.

4.3. Estudo da Secagem do Biodiesel

Para avaliar o teor de água no biodiesel após as diferentes metodologias de secagem, foi utilizado um aparelho Karl Fischer colouométrico de acordo com a norma ASTM D6304.

O primeiro método de secagem consistiu no uso de secantes (Na_2SO_4 , MgSO_4 , Sílica e CaCl_2), previamente secos em estufa a 120 °C por 2 horas. Foi adicionado uma massa conhecida do BER e BMR em frasco âmbar e adicionou-se 5, 10 e 20% de secante em relação a massa do biodiesel. O frasco foi vedado com tampa e batoque e

manteve-se o sistema sob agitação magnética por 60 minutos. Decorrido o tempo, filtrou-se a amostra em papel de filtro qualitativo e determinou-se em triplicata o teor de umidade de acordo com a norma ASTM D6304.

O estudo seguinte consiste em avaliar o uso da estufa na secagem, sendo que a amostra foi transferida para um frasco âmbar aberto e o mesmo foi transferido para uma estufa previamente aquecida a 60, 80, 100 e 120 °C e mantido a essa temperatura por 60 minutos. Retirou-se a amostra da estufa para esfriar e o teor de água foi determinado.

Por fim, realizou-se a secagem de um sistema de rota evaporação em diferentes temperaturas (60 e 80 °C), rotação de 80 rpm e uma pressão de 100 mmHg. Manteve-se a amostra nessas condições por 60 minutos, retirando-a em seguida e analisando o teor de umidade.

4.4. Caracterização Físico-Química para o Óleo Residual e para o Biodiesel

Os óleos foram analisados de acordo com normas da AOCS (American Oil Chemists Society¹²²). As análises dos biodieseis foram realizadas de acordo com normas da American Society of Testing and Materials¹²³ (ASTM). As análises físico-químicas realizadas foram: cor ASTM, índice de acidez; índice de peróxidos; índice de saponificação; teor de água; densidade; viscosidade cinemática a 40 °C; ponto de fulgor; estabilidade à oxidação, determinação do resíduo de carbono e glicerina livre. Os parâmetros de caracterização se encontram resumidos na Tabela 6 abaixo:

Tabela 6. Parâmetros e normas para caracterização físico-química de biodieseis.

Parâmetros	ABNT	ASTM	EN
Cor ASTM		1500	
Densidade a 20 °C	NBR 7148	D-1298	ISO 3675
Estabilidade à oxidação a 110 °C			14112
Glicerina Livre		NBR 15771	
Índice de acidez	NBR 14448	D-664	14104
Índice de Saponificação		MB-75	
Índice de Peróxidos		NBR 9678	
Ponto de Fulgor	MB-50	D-92	
Resíduo de carbono		4530	
Teor de água		D-6304	ISO 12937
Viscosidade Cinemática a 40 °C	NBR 10441	D-445	ISO 3104

4.4.1. Determinação da cor ASTM

Esta análise tem por objetivo comparar a coloração dos diferentes biodieseis seguindo um padrão ASTM 1500 com um colorímetro da marca Orbeco Hellige, no qual cada cor recebe uma numeração específica, sendo que quanto mais escura, maior será o valor designado à amostra.

A metodologia é simples. Foi necessário apenas de um colorímetro padrão como o da Figura 16 para realizar a análise de cor ASTM com 2 cubetas, sendo uma para adicionar cerca de 20 mL da amostra a ser analisada e na segunda cubeta água destilada que será utilizada como branco no critério comparativo. Observa-se então a coloração da amostra comparando com o padrão e regula-se o ajuste do colorímetro de modo a obter cores o mais similares possível. O resultado é dado por uma escala de ajuste.

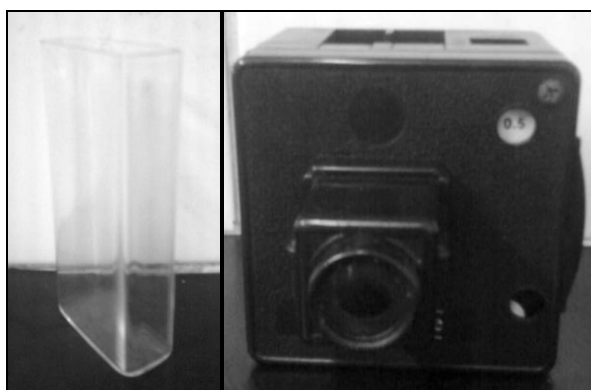


Figura 16. Colorímetro Orbeco-Hellige para determinação de cor ASTM.

4.4.2. Índice de Acidez

O índice de acidez do óleo e dos biodieseis metílicos e etílicos deste óleo foi determinado com base no método da ASTM D-664.

Em um erlenmeyer de 125 mL de capacidade dissolveu-se 2g de amostra com 25 mL de solução neutra de éter etílico-álcool etílico (2:1) em volume. Após adição de 2 gotas de solução 1% m/v de fenolftaleína, titulou-se a amostra com solução padrão de hidróxido de potássio 0,1 N até coloração rósea persistente. Um ensaio em branco foi conduzido paralelamente. Anotou-se o volume de solução de KOH necessário para titular a solução.

O cálculo é feito em função do volume de solução básica gasta na titulação. Os resultados numéricos obtidos foram determinados utilizando-se a fórmula descrita na Equação 5.

$$IA = \frac{N \times V \times E \times f}{m} \quad \text{Equação 5}$$

Onde:

IA: índice de acidez em mg KOH / g óleo

N: normalidade da solução titulante

V: volume gasto da solução titulante

E: equivalente-grama da base

f: fator de correção da solução titulante

m: massa da amostra em gramas

4.4.3. Índice de Peróxidos

O índice de peróxido do óleo e dos biodieseis metílicos e etílicos foi determinado com base no método AOCS.

Adicionou-se iodeto de potássio (KI) em 250 mL de água, previamente fervida e contida em erlenmeyer de 500 mL de capacidade, até obtenção de solução saturada com excesso de sólido. Armazenou-se o conteúdo em frasco com tampa e na ausência de luz. Preparou-se uma mistura com proporção 3:2 em volume, respectivamente de ácido acético glacial e clorofórmio. Mediu-se aproximadamente 5 g de amostra de óleo em erlenmeyer de 250 mL. Adicionou-se 30 mL da solução de ácido acético:clorofórmio (3:2 em volume) agitando-se até a dissolução da amostra. Um volume de 0,5 mL de solução saturada de iodeto de potássio foi adicionado ao erlenmeyer permanecendo o sistema em descanso por 1 minuto com agitação ocasional, após o qual foi acrescido com 30 mL de água destilada e titulado com solução de tiosulfato de sódio 0,1 N até atingir uma coloração amarelada. Um volume de 0,5 mL de solução aquosa de amido a 1% (m/v) de amido foi adicionada e o sistema novamente titulado até o desaparecimento da coloração azul e o volume anotado. Um ensaio em branco foi realizado.

Os resultados numéricos obtidos foram determinados utilizando-se a fórmula descrita na Equação 6.

$$IP = \frac{(V_b - V_a) \times N \times f \times 1000}{m} \quad \text{Equação 6}$$

Onde:

IP: índice de peróxidos em meq/1000g de amostra

V_b: volume em mL da solução titulante gasta para a amostra

V_a: volume em mL da solução titulante gasta para o branco

N: normalidade da solução titulante

f: fator de correção da solução de tiosulfato de sódio

m: massa de amostra em gramas

4.4.4. Índice de Saponificação

O índice de saponificação do óleo e dos biodieseis metílicos e etílicos foi determinado com base no método da ASTM D-5558.

Na determinação do índice de saponificação, pesou-se 2g da amostra em um erlenmeyer e adicionou-se 20 mL de solução alcoólica de hidróxido de potássio a 4% m/v. Em seguida, adaptou-se o erlenmeyer a um condensador de refluxo e aqueceu-se até ebulição branda, durante 30 minutos. Logo após adicionou-se 2 gotas de indicador fenolftaleína e em seguida titulou-se a quente com ácido clorídrico 0,5 N até o desaparecimento da cor rósea. O cálculo para determinação do índice de saponificação foi baseado no volume gasto de titulante conforme a Equação 7.

$$IS = \frac{V \times f \times 28}{m} \quad \text{Equação 7}$$

Onde:

IS: índice de saponificação

V: é a diferença entre o volume (mL) do ácido clorídrico 0,5 N gastos nas duas titulações

f: é o fator de correção do ácido clorídrico

m: é a massa em gramas da amostra

4.4.5. Teor de Água

O teor de água do óleo e dos biodieseis metílicos e etílicos foi determinado com base no método da ASTM D-6304.

Uma alíquota da amostra foi injetada dentro do vaso de titulação do aparelho Karl Fischer Coulométrico, Figura 17, na qual o Iodo para a reação Karl Fischer é gerado coulometricamente no anodo. Quando toda água foi titulada o excesso de iodo é detectado por um detector de ponto final eletrométrico e a titulação é finalizada. A água é quantificada de acordo com a Lei de Faraday, da eletrólise. A lei diz que o avanço de uma reação em um eletrodo é diretamente proporcional à quantidade de carga que passa por ele. O teor de água foi dado pelo aparelho em mg kg^{-1} .



Figura 17. Aparelho de Karl Fischer utilizado para determinação de água nos óleos e biodieseis.

4.4.6. Densidade à 20 °C

A densidade do óleo e dos biodieseis metílicos e etílicos foi determinada com base no método da ASTM D-4052.

A densidade foi determinada utilizando um picnômetro calibrado de 25 mL em um banho termostático a 20,0 °C e determinando a massa do conjunto em uma balança semi-analítica. Depois essa massa foi dividida pelo volume real do picnômetro.

Para a determinação do volume real do picnômetro ele foi pesado com água e a massa foi anotada. Repetiu-se a pesagem mais duas vezes retirando o picnômetro da balança a cada pesagem. A diferença entre essa massa e a massa do picnômetro vazio

permitiu determinar a massa de água contida no picnômetro e por meio da densidade da água determinou-se o volume do picnômetro. Conforme a Equação 8.

$$V_p = \frac{\Delta M}{D} \quad \text{Equação 8}$$

Onde:

ΔM = Diferença de massa entre o Picnômetro cheio de água e vazio.

D = Densidade da água a 20 °C.

4.4.7. Viscosidade Cinemática a 40 °C

A viscosidade do óleo e dos biodieseis metílicos e etílicos deste óleo foi determinada com base no método da ASTM D-445. Ela é a medida da resistência ao escoamento sob ação da gravidade de certa massa de fluido em relação ao seu volume, ou seja, é a razão entre a viscosidade dinâmica e a massa específica do fluido. A amostra foi homogeneizada no frasco original e, em seguida foi filtrada através de uma peneira de 75 μm (200 mesh). Posteriormente a amostra foi analisada de acordo com o guia rápido do fabricante do equipamento, Figura 18.



Figura 18. Analisador de viscosidade automático utilizado para determinação de viscosidade do óleo e dos biodieseis.

4.4.8. Ponto de Fulgor

O ponto de fulgor dos biodieseis metílicos e etílicos foi determinado com base no método da ASTM D-93.

O ponto de fulgor é a temperatura mais baixa, na qual a aplicação da chama-piloto provoca a ignição dos vapores acima da superfície do líquido.

Para essa determinação utilizou-se um aparelho de Ponto de Fulgor vaso aberto Cleveland. O funcionamento do aparelho consistiu em passar sobre a amostra uma pequena chama-piloto de diâmetro máximo de 5 mm a no máximo 2 mm da cuba de amostragem a intervalos de tempo especificados de modo que a chama a cada vez que passasse sobre a cuba apresentasse sentido alternado e permanecesse sobre a cuba por cerca de 1 segundo, conforme a Figura 19.



Figura 19. Aparelho para determinação do Ponto de fulgor.

O ensaio consistiu em aquecer a cuba de ensaio preenchida com amostra até o nível especificado (aproximadamente 75 mL de amostra). Aqueceu-se a amostra rapidamente no início da análise, porém, ao se aproximar da provável temperatura de ignição da amostra, reduziu-se o aquecimento. Utilizou-se um aquecimento de cerca de 5 °C/min. por volta de 56 °C antes da temperatura esperada; a 28 °C antes do resultado empregou-se um aquecimento de 2 °C por minuto até o ponto de fulgor que foi identificado conforme a definição dada anteriormente.

4.4.9. Estabilidade à Oxidação

A estabilidade à oxidação dos biodieseis metílicos e etílicos foi determinada com base no método da EN 14112.

Colocou-se 3 gramas de amostra, temperatura de 110 °C e fluxo de ar de 10 L h⁻¹. A curva de condutividade elétrica em relação ao tempo foi automaticamente registrada com o decorrer da reação e do teste, em que o período de indução foi determinado em horas. Foi utilizado o Rancimat, marca Metrohm, modelo 873, Figura 20.

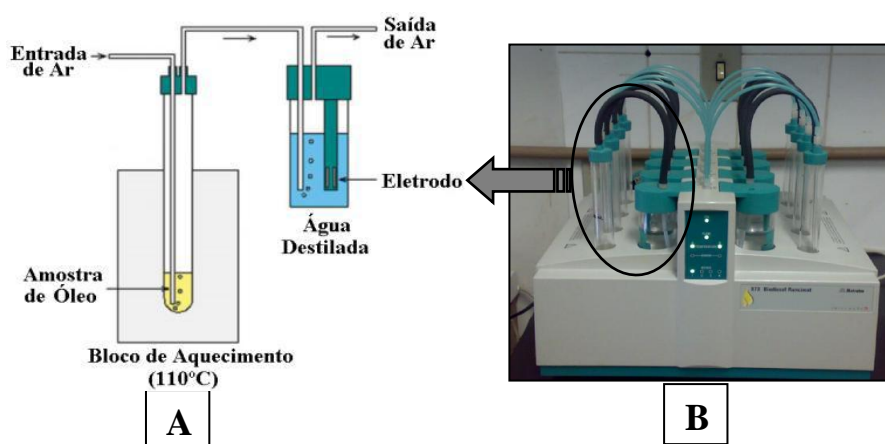


Figura 20. (A) Analisador de estabilidade oxidativa marca Metrohm; (B) Esquema de funcionamento do Biodiesel Rancimat 873.

4.4.10. Determinação do resíduo de carbono

De acordo com o método ASTM 4530, inicialmente o cadinho de porcelana foi aquecido em uma mufla a 550 °C mantendo-o assim por no mínimo 1 hora. Desligou-se a mufla e aguardou-se até que a mesma resfriasse a temperatura ambiente.

Em seguida, após seu resfriamento, o cadinho foi transferido para um dessecador utilizando uma garra metálica, e após 1 hora no dessecador, o mesmo foi pesado e a massa inicial foi determinada. Posteriormente, adicionou-se ao cadinho cerca de 50 g da amostra e retornou-o à mufla a fim de realizar outro aquecimento à 550 °C, mantendo-o até a carbonização de todo o material. Após a carbonização, desligou-se a mufla e aguardou-se o resfriamento do aparelho.

O cadinho foi transferido para um dessecador, mantendo-o por mais 1 hora, sendo em seguida pesado determinando a massa final. O cálculo da porcentagem foi feita considerando a massa de biodiesel inicial como 100%.

4.4.11. Glicerina Livre

A glicerina livre foi determinada de acordo com a norma NBR 14448. Inicialmente separou-se uma amostra de 3 g de biodiesel em um funil de separação de 500 mL. Adicionou-se 20 mL de água destilada e 0,5 mL de ácido sulfúrico (1:4 v/v), agitou-se para homogeneizar a solução e deixou-se em repouso até a separação das duas fases. A fase mais densa (mais clara) foi retirada do funil de separação e colocada em um erlenmeyer de 250 mL.

A glicerina livre foi determinada na solução retirada do funil de separação. Adicionou-se 50 mL de solução de periodato de sódio $5,5 \text{ g L}^{-1}$ deixando em repouso por 10 minutos. Em seguida, adicionou-se 4,0 g de bicarbonato de sódio e 1,5 g de iodeto de potássio, agitando para homogeneizar. Essa solução foi titulada com arsenito de sódio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ até a coloração ficar um pouco mais clara. Em seguida adicionou-se 3 gotas de solução de amido, continuou-se a titulação até o ponto de viragem, ou seja, quando a solução ficou incolor.

$$GL = \frac{(Vb - Va) \times T \times 0,1}{m} \quad \text{Equação 8}$$

Onde:

GL = glicerina livre

Vb = volume (mL) de arsenito usado na titulação do branco

Va = volume (mL) de arsenito consumido na titulação da amostra

T = é o título da solução de arsenito de sódio

m = é a massa (g) da amostra do biodiesel

4.5. Algoritmo e Coeficiente de Expansão Térmica

Foram utilizadas amostras de biodiesel obtidas através da transesterificação alcalina pela rota etílica e metílica, usando óleo residual como matéria-prima. Para a determinação das densidades foi utilizado o equipamento (Figura 21) modelo DA-500 do fabricante Kyoto, de acordo com a norma ASTM D-4052, na faixa de temperatura de 10 a 50 °C com intervalos de 5 °C. Utilizando a regressão linear simples de $\ln(d_0 d^{-1})$ versus $(T-T_0)$, calculou-se o coeficiente angular da reta o que é numericamente igual ao coeficiente de expansão térmica dos biodieseis. Utilizando a regressão linear simples, no programa *Statistica 7.0*, determinaram-se os algoritmos matemáticos para correção de densidade dos biodieseis etílicos e metílicos de óleo residual.



Figura 21. Analisador de densidade automático utilizado para determinação de densidade nos óleos e biodieseis.

4.6. Otimização das condições reacionais

Visando determinar as condições experimentais, assim como seus efeitos simultâneos, que influenciam o rendimento da reação de transesterificação e esterificação, realizou-se uma triagem entre as variáveis: tempo de reação, velocidade de rotação, razão molar (alcool:óleo), tipo de catalisador, concentração do catalisador e temperatura, através do planejamento fatorial fracionário codificados em -1 (nível baixo) e +1 (nível alto). O rendimento foi calculado de acordo com a quantidade em massa de biodiesel formado, em considerando a massa de óleo utilizada como 100%.

Após identificar as variáveis mais significativas um planejamento composto central (CCD₂) foi usado para determinar os valores críticos para essas variáveis, otimizando o experimento. Os modelos foram construídos usando o programa *Statistica 7.0*.

4.7. Caracterização por Análise Térmica, FTIR e Cromatografia

4.7.1. Análise Térmica - TGA/DTA

As curvas de TGA (Análise Termogravimétrica) foram obtidas em um DTG-60 da Shimadzu (Figura 22), usando placas de alumínio. Os experimentos foram realizados a uma taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, com um fluxo de gás nitrogênio (N₂) de 110 mL min^{-1} . A perda de massa foi registrada num intervalo de temperatura de 28-600 $^{\circ}\text{C}$. O porta amostras (placa) utilizado para a amostra foi de alumínio sendo o de referência composta de alumina, com uma massa de 12,03 mg. Análise de TGA foi realizada a uma razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$



Figura 22. Equipamento para análise de TGA e DTA.

4.7.2. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de FTIR foram obtidos em um Espectrofotômetro IR Prestige-21 (Shimadzu), Figura 23, utilizando uma célula de ATR (Reflectância Total Atenuada) de cristal de seleneto de zinco (Figura 23-B), horizontal de 7 centímetros (10 reflexões) da Pike Technologies, cobrindo a região espectral de $700\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$. Para todos os espectros foram realizadas 32 varreduras com uma resolução de 4 cm^{-1} .

A utilização da transformada de Fourier permite uma maior rapidez de análise e permite fazer múltiplas leituras de uma mesma amostra e se tire a média delas, aumentando assim a sensibilidade da análise. Em vez de se coletar os dados variando-se a frequência da luz infravermelha monocromática, a luz IR (com todos os comprimentos de onda da faixa usada) é guiada através de um interferômetro. Depois de passar pela amostra o sinal medido é o interferograma. Realizando-se uma transformada de Fourier no sinal obtêm-se um espectro idêntico ao da espectroscopia IR convencional.

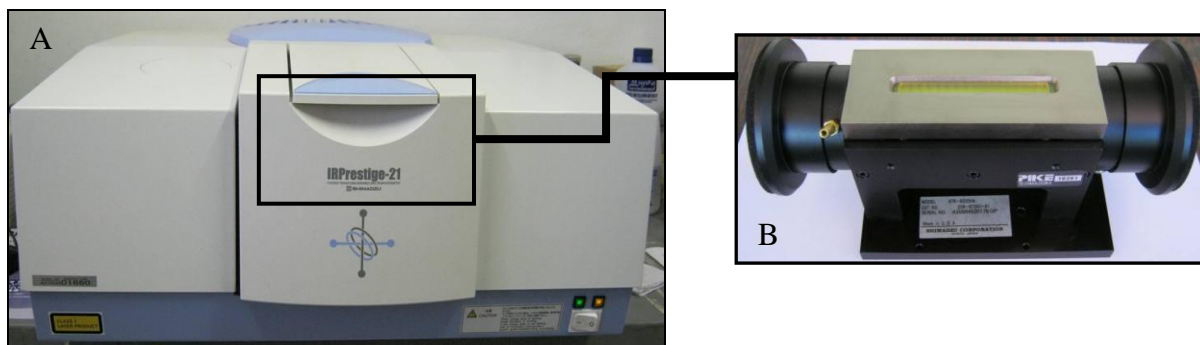


Figura 23. (A) Espectrofotômetro FTIR e (B) acessório de ATR.

4.7.3. Cromatografia de Camada Delgada

Para a execução das análises empregou-se uma mistura de solventes na caracterização de óleos vegetais e seus ésteres ¹²⁴. Essa mistura consiste em hexano:acetato de etila:ácido acético na proporção volumétrica 100:5,5:2,8. Utilizando, uma placa de sílica comercial Alugram® SIL G 20 cm x 20 cm x 0,20 mm da marca Macherey-Nagel, da qual retirou-se placas menores de aproximadamente 10 cm x 4 cm x 0,20 mm nas quais foram impregnadas as amostras utilizando um capilar de vidro a

fim de conseguir adições mínimas a cerca de 1cm da base da placa em linha horizontal com espaçamento entre amostras aproximado de 0,75 cm. Após a aplicação das amostras a placa foi transferida para uma cuba de base quadrada de lado 4,0 cm, contendo cerca de 3 mL da mistura do solvente de arraste onde ocorreu a percolação do solvente pela placa até a distância de cerca de 1 cm da borda superior.

Percolado o solvente, a placa foi retirada da cuba para que ocorresse a secagem da placa e posterior verificação dos resultados. Utilizando uma cuba contendo cristais de iodo. Os diferentes constituintes foram revelados pela presença de sinais cromatográficos de coloração escura nas placas.

4.7.4 Cromatografia Gasosa

A análise de composição dos ésteres foi realizada utilizando um cromatógrafo a gás 7890A série CG da Agilent Technologies (Figura 24) com uma coluna capilar CPWAX 52CB com 30 m de comprimento, diâmetro interno 0,25 mm, espessura de filme 0,25 micrometros, nas seguintes condições: volume de injeção = 0,5 microlitro, Forno a 175 °C, Temperatura do injetor a 250 °C, Temperatura do detector = 390 °C, pressão do hidrogênio = 200 kPa, vazão de 2 mL min⁻¹ e tempo de análise de 20 minutos. Após a obtenção do cromatograma calculou-se a composição a partir da área de cada um dos respectivos ésteres de ácidos graxos.



Figura 24. Cromatógrafo a gás da Agilent Technologies.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização físico-química do óleo residual

Na caracterização físico-química foram realizadas análises determinando-se algumas de propriedades físico-químicas conforme mostra a Tabela 7. Essas propriedades estão diretamente relacionadas ao rendimento e a qualidade dos biodieseis.

Tabela 7 - Propriedades físico-químicas do óleo residual.

Propriedades	Unidades	Valor	Desvio Padrão
Índice de Acidez	mg KOH/g	2,65	0,02
Umidade	mg·kg ⁻¹	1166	2
Massa Específica	kg·m ⁻³	923,4	0,2
Índice de Peróxido	meq·kg ⁻¹	14,16	0,5
Índice de Saponificação	Ácido oléico g·(100g) ⁻¹	199	3
Viscosidade Cinemática	mm ² ·s ⁻¹	43,0	0,1
Cor	---	2,5	0
Estabilidade Oxidativa	horas	4,81	0,03

Durante o aquecimento do óleo no processo de fritura, ocorre uma série de reações químicas. Essas reações produzem compostos de degradação que afetam as qualidades funcionais, sensoriais e nutricionais dos alimentos. As principais reações de deterioração envolvem hidrólise, oxidação e polimerização^{20,113}. Observa-se um valor de índice de acidez alto, se comparado com o valor do óleo de soja refinado, que deve possuir de acordo com a especificação da ANVISA¹²⁵ índice de acidez menor que 0,3 mg·KOH g⁻¹.

Embora não exista especificação oficial para a produção de biodiesel a partir de óleos de plantas, relata-se que altas taxas de acidez e umidade podem reduzir o rendimento da reação e que os valores aceitáveis para a produção de biodiesel são 3,0 mgKOH/g e teor de água menor que 5000 mg·kg⁻¹^{47, 71, 72}. A umidade do óleo residual foi de 1166 mg·kg⁻¹, o óleo é submetido a um processo de secagem de destilação a pressão reduzida realizado a 100 mmHg, 80 rpm e 80 °C por um período de 1 hora.

A densidade do óleo residual se assemelha ao de soja refinado sendo um pouco maior ⁶⁸ que é $918,5 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$. O índice de saponificação encontra-se dentro dos limites de especificação para óleo refinado ¹²⁵. Quanto à viscosidade, o óleo residual tem uma maior viscosidade se comparado ao de soja. Segundo Queiroz ⁶⁸, a viscosidade do óleo de soja é de $34 \text{ mm}^2/\text{s}$, o que mostra a presenças impurezas.

Considerando-se que a reatividade do óleo residual aumenta com a elevação do número de insaturações na cadeia carbônica dos constituintes, com a temperatura e o tempo de exposição, ele é passível de oxidação pelo iodo ^{16,126} apresentando um valor de 14,16 de índice de peróxido e estabilidade oxidativa menor do que 6 horas.

5.2. Caracterizações físico-químicas dos biodieseis obtidos na transesterificação alcalina

Para uma melhor visualização da reação executada, a Figura 25 apresenta fotos ilustrativas das etapas de transesterificação e purificação do biodiesel de óleo residual, onde se observa a decantação e separação das fases biodiesel/glicerol (25(B) e (C)) e a separação das fases biodiesel/água (25(C)). É nítida a conversão em ésteres metílicos devido à diferente coloração com relação ao óleo residual que é escuro devido ao alto grau de oxidação e impureza, Figura 26, e ocorre também uma diminuição da viscosidade.

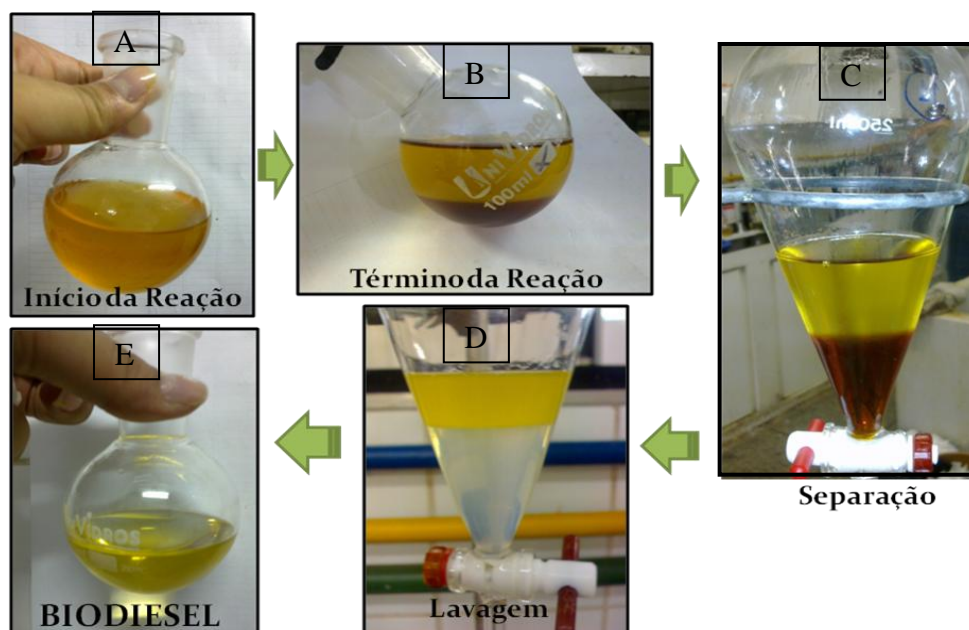


Figura 25. Processo de produção do biodiesel de óleo residual.

É importante ressaltar que para o BER a separação da fase biodiesel/glicerina não ocorreu sem a retirada do etanol por rotaevaporação, devido solubilidade do etanol nas duas fases.



Figura 26. Comparativo entre a cor do óleo residual e do biodiesel formado.

A caracterização do biodiesel após a reação é de fundamental importância para se comparar e determinar se ele está dentro das especificações da ANP ¹²⁷, e os resultados são apresentados nas Tabelas 8 e 9.

Tabela 8. Propriedades físico-químicas do biodiesel metílico obtido por transesterificação alcalina do óleo residual.

Propriedades-Físicas	Unidades	Valor	ANP	Método
Umidade	mg·kg ⁻¹	149,60	Max. 500	ASTM D-6304
Índice de Acidez	mg KOH·g ⁻¹	2,90·10 ⁻¹	Max. 0,50	ASTM D-664
Glicerina Livre	% massa	2,00·10 ⁻⁵	Max. 0,02	NBR 15771
Massa Específica	kg·m ⁻³	880,70	850 – 900	ASTM D-4052
Cor	---	1,50	---	ASTM 1500
Ponto de Fulgor	°C	167,0	Mín 100	ASTM D-92
Viscosidade Cinemática	mm ² ·s ⁻¹	4,1	3,0 – 6,0	ASTM D-445 e D-446
Resíduo de carbono	% massa	5,00·10 ⁻³	Máx 0,05	ASTM 4530
Índice de Peróxido	meq·kg ⁻¹	3,09	---	NBR 9678
Estabilidade Oxidativa	horas	8,19	Mín. 6	EN 14112

Tabela 9. Propriedades físico-químicas do biodiesel etílico obtido por transesterificação alcalina do óleo residual.

Propriedades-Físicas	Unidades	Valor	ANP	Método
Umidade	mg·kg ⁻¹	195,11	Max. 500	ASTM D-6304
Índice de Acidez	mg KOH·g ⁻¹	0,37	Max. 0,50	ASTM D-664
Glicerina Livre	% massa	3,00·10 ⁻⁴	Max. 0,02	NBR 15771
Massa Específica	kg·m ⁻³	877,10	850 – 900	ASTM D-4052
Cor	---	1,50	---	ASTM 1500
Ponto de Fulgor	°C	176,00	Mín 100	ASTM D-93
Viscosidade Cinemática	mm ² ·s ⁻¹	4,67	3,0 – 6,0	ASTM D-445 e D-446
Resíduo de carbono	% massa	5,00·10 ⁻³	Max 0,05	ASTM 4730
Índice de Peróxido	m eq·kg ⁻¹	4,44	---	NBR 9678
Estabilidade Oxidativa	horas	5,38	mín. 6	EN 14112

Ambos os resultados obtidos tanto para o biodiesel metílico e etílico atendem a especificação da ANP¹²⁷. A umidade é um parâmetro muito importante para a qualidade do biodiesel, pois a água pode gerar uma reação indesejada (hidrólise) produzindo ácidos graxos livres, o que pode ocasionar o desenvolvimento de problemas no motor.

Assim como a umidade, a acidez de um combustível é um fator imprescindível de controle uma vez que a presença de AGL pode desencadear todo um processo oxidativo do combustível, assim como também é responsável pela oxidação de partes internas do motor, causando a corrosão, formação de depósitos e incrustações³⁶. A acidez também está dentro da especificação.

De acordo com os resultados, o processo de lavagem foi eficiente para retirar a glicerina livre. Combustíveis com excesso de glicerina livre provocam o entupimento de filtros de combustível, deposição de glicerol nos tanques de armazenamento e consequentemente problemas na combustão do motor. Além disso, a queima da glicerina gera, dentre outros compostos tóxicos, a acroleína que é um aldeído cancerígeno e pode causar problemas respiratórios caso inspirado por longos períodos como em engarrafamentos dentro de túneis, algo frequente em grandes cidades.

As propriedades fluidodinâmicas de um combustível, importantes no que diz respeito ao funcionamento de motores de injeção por compressão(motores diesel), são a

viscosidade e a densidade. Tais propriedades exercem grande influência na circulação e injeção do combustível. Afortunadamente, as propriedades fluidodinâmicas do biodiesel, independentemente de sua origem, assemelham-se as do óleo diesel mineral, significando que, deste ponto de vista, não seja necessária qualquer adaptação ou regulação no sistema de injeção dos motores.

O parâmetro densidade⁷² encontra-se no limite aceito pela ANP tanto para o biodiesel etílico como para o metílico de óleo residual.

Através da cor é possível distinguir o óleo do biodiesel. Pela mudança de cor (clareamento do biodiesel). Entretanto, alguns biodieseis apresentam antioxidantes naturais provenientes do óleo da sua matéria-prima como no caso do dendê que obtêm um biodiesel de coloração alaranjada devido à presença desses compostos^{16, 60, 128, 129}.

O ponto de fulgor, que é a temperatura em que um líquido torna-se inflamável em presença de uma chama ou faísca. Esta propriedade somente assume importância no que diz respeito à segurança nos transportes, manuseios e armazenamentos. O biodiesel metílico foi menor que o do biodiesel etílico provavelmente devido ao comprimento da cadeia carbônica ser menor; o valor encontrado está próximo ao do citado por Dantas e seus colaboradores^{130, 131}.

Um dos principais objetivos da produção do biodiesel é a redução da viscosidade para valores próximos do diesel, pois essa propriedade é um parâmetro importante para o sistema de injeção dos veículos e para o sistema de bombeamento de combustível. Ambos os biodieseis atendem à especificação apresentando viscosidade diferente do óleo diesel.

A queima dos ésteres produzidos foi quase total restando apenas resíduos mínimos desprezíveis menor que o máximo exigido pela ANP, proporcionando um combustível de qualidade. A formação de resíduos é observada na região do bico injetor, o que pode causar problemas no funcionamento e, em casos mais graves, a danificação irreparável de peças internas.

Apesar de não ser um requisito de análise de combustíveis o índice de peróxido vêm se mostrando um objeto de estudo interessante, uma vez que a reação de oxidação é muitas vezes iniciada na sua presença e também se observa o aumento do índice de peróxido com o passar do período de estocagem.

O biodiesel é susceptível à oxidação quando exposto ao ar. Esta propriedade pode ser associada à existência das ligações insaturadas nas cadeias carbônicas

provenientes dos ácidos graxos, fato que pode comprometer a armazenagem e utilização do biocombustível, porém pode ser superada pela utilização de aditivos que melhoram a conservação do biodiesel.

O BMR apresentou uma boa estabilidade oxidativa, enquanto que o BER apresentou um valor um pouco abaixo da especificação. Tal comportamento pode ser corrigido com adição de antioxidante ou através da mistura com outro biodiesel.

5.3. Estudo da Secagem do Óleo Residual e do Biodiesel

Foram analisadas diferentes metodologias de secagem para os biodieseis, metílico e etílico feito por catálise alcalina (BMR e BER).

O biodiesel é um composto que tem uma facilidade de absorver água e caso o teor de água presente nesse combustível seja elevado pode ocasionar problemas em todo o motor, como a formação de borra, incrustações e um maior desgaste do motor. Além do mais a presença de água em excesso dificulta a reação de transesterificação facilitando a formação de sabão, de emulsões e reduzindo o rendimento da reação^{75,132,133}.

Na Tabela 10 encontram-se os valores do teor de umidade dos biodieseis utilizando os diferentes sais e em diferentes porcentagens. O teor de umidade inicial do BMR foi de 2292,12 mg·kg⁻¹ e do BER foi de 1996,99 mg·kg⁻¹.

Tabela 10. Determinação do teor de umidade do BMR e BER refinado submetidos a métodos utilizando sais secantes.

Sal Secante	Porcentagem de massa do sal	Biodiesel	Média teor de umidade (mg·kg ⁻¹)	Desvio padrão n=3
MgSO ₄	5%	BMR	774,85	4,92
		BER	952,83	3,93
	10%	BMR	721,09	5,02
		BER	904,41	5,79
	20%	BMR	532,60	5,70
		BER	870,48	4,80

Na ₂ SO ₄	5%	BMR	1128,62	4,96
		BER	1033,67	3,17
	10%	BMR	992,56	5,09
		BER	961,20	5,16
	20%	BMR	943,17	3,98
		BER	544,57	1,98
CaCl ₂	5%	BMR	725,05	0,02
		BER	694,52	3,45
	10%	BMR	694,78	2,66
		BER	642,22	4,98
	20%	BMR	734,65	5,89
		BER	677,79	2,85
Sílica	5%	BMR	597,24	2,78
		BER	1162,81	4,00
	10%	BMR	508,86	0,47
		BER	828,54	2,53
	20%	BMR	408,68	4,71
		BER	691,78	1,09

Na Figura 27 o gráfico comparativo da porcentagem de água retirada em cada processo com BMR, e na Figura 28 para o BER.

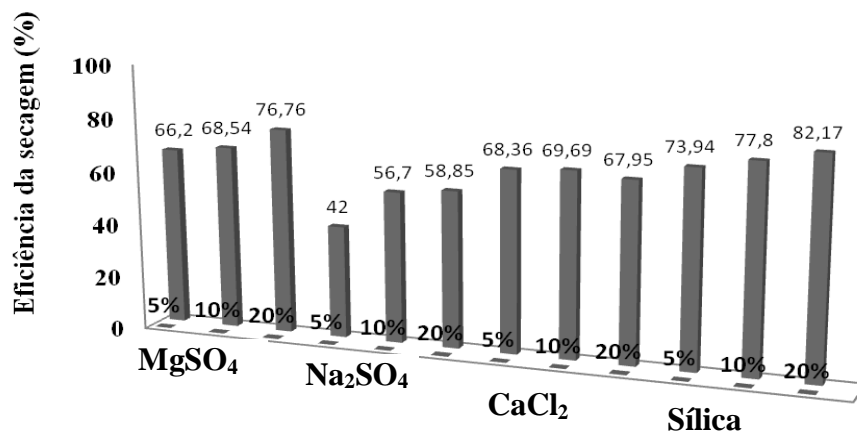


Figura 27. Porcentagem de água retirada em cada processo para o BMR.

Para o BMR o sólido promoveu uma maior redução do teor de água foi a sílica a 20% com 82% de redução, enquanto que para o BER foi o sulfato de sódio a 20% com 72,73% de redução.

Uma das desvantagens da utilização de sais secantes é que íons ficam dissolvidos no biodiesel e geram resíduos sólidos. Pode-se observar que quando se aumenta a porcentagem de sal ocorre uma saturação do sal de água, como cloreto de cálcio, onde não se observa mais redução no teor de água.

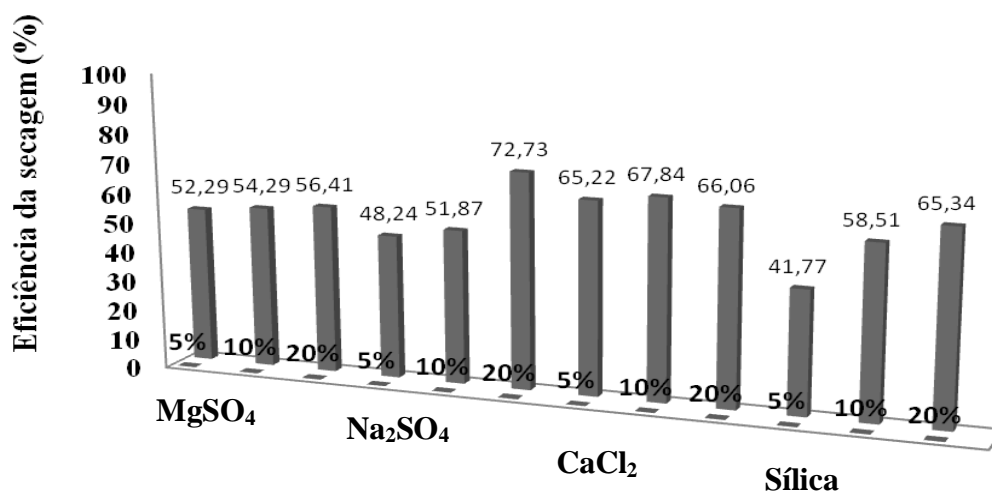


Figura 28. Porcentagem de água retirada em cada processo para o BER.

Os resultados dos métodos utilizando variação de temperatura e pressão encontram-se na Tabela 11 para os biodieseis. O gráfico de porcentagem de água, Figura 29 também foi mostrado.

Tabela 11. Determinação do teor de Umidade do BMR e BER refinado submetidos métodos de utilizando estufa e rota evaporador.

Método	Temperatura (°C)	Biodiesel	Média teor de umidade (mg kg ⁻¹)	Desvio padrão n=3
Estufa	60	BMR	672,81	5,67
		BER	958,47	0,51
	80	BMR	281,28	2,57
		BER	246,10	2,45
	100	BMR	248,47	5,78
		BER	189,12	5,9
	120	BMR	183,37	5,23
		BER	172,34	4,45
Rota evaporador	60	BMR	210,29	5,08
		BER	244,33	2,61
	80	BMR	134,80	2,21
		BER	195,06	2,54

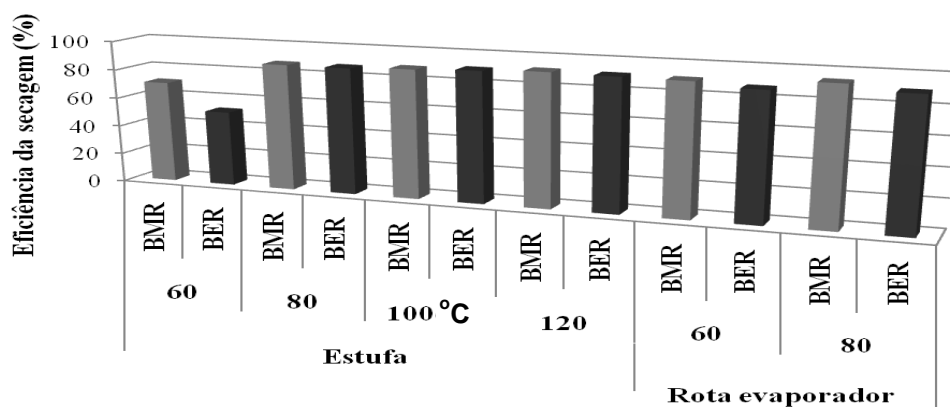


Figura 29. Porcentagem de água retirada em cada processo para os biodieseis.

O uso de secantes para a redução do teor de água se mostrou uma metodologia menos eficiente, comparada com a utilização da estufa e rotaevaporador. Além disso, um comparativo com a resolução 4 da ANP de 02/12/2010 ²⁶, a qual remete que o teor de água máximo permitido ao biodiesel é de 0,05% ou 500 ppm³, mostra que o uso de aquecimento se mostra muito eficiente na secagem dos ésteres monoalquílicos produzidos.

Entretanto o uso da estufa (exceto a 60 °C) e do rota evaporador em diferentes temperaturas mostra que todos os processos utilizados baseados em temperatura e pressão foram eficientes e atingiram a especificação da ANP. Vale ressaltar que submeter o biodiesel a altas temperaturas favorece sua degradação.

O método utilizado para secagem do biodiesel e do óleo residual foi o rota evaporador a 80 °C e 80 rpm com uso de pressão reduzida, uma vez que oferece os melhores resultados.

5.4. Coeficiente de Dilatação Térmica e Algoritmo Matemático

Quando temos uma substância no estado líquido ela apresenta um volume específico a uma determinada temperatura, mas quando são submetidas ao aquecimento as moléculas se agitam e se afastam ocupando um volume diferente ao estado de origem. O quanto cada material se dilata é característico de cada substância. Daí é

necessário saber qual será a variação deste volume que pode ser determinado através do conhecimento do coeficiente de expansão térmica ¹³⁴⁻¹³⁶.

Este estudo é importante para combustíveis, uma vez que o volume ocupado é dependente da temperatura que ele é descarregado. Este cálculo do volume é de suma importância para os revendedores e indústrias de biodiesel, pois eles pagam o preço por litro de biocombustível e este cálculo deve se dar de acordo como a matéria-prima utilizada em virtude da composição de cada uma ser diferente. No Brasil, a medida de volume dos combustíveis para gerar o faturamento em transações comerciais é feita a 20,0 °C (temperatura de referência), como as operações de carga e descarga ocorrem à temperatura ambiente, faz-se necessária a conversão do volume ambiente para o volume na temperatura de referência.

O coeficiente de expansão térmica pode ser conseguido através do estudo dos valores da massa específica em diferentes temperaturas, e através destes dados pode-se determinar uma equação de correção da densidade em função da temperatura.

5.4.1. Determinação do Coeficiente de Dilatação Térmica

São mostrados na Tabela 12 os resultados de densidades variando a temperatura de 10-50 °C, com incremento de 5 °C em amostras de biodiesel de óleo residual metílico (BMR) e etílico (BER), conforme norma ASTM D-4052.

Tabela 12. Valores medidos da densidade em função da temperatura do biodiesel metílico e etílico de óleo residual, BMR e BER.

T, °C	10	15	20	25	30	35	40	45	50
BER, (kg·m⁻³)	884,4	880,8	877,1	873,4	869,8	866,2	862,6	858,9	855,3
BMR, (kg·m⁻³)	888,1	884,4	880,7	877,0	873,5	869,8	866,2	862,5	858,9

O coeficiente de dilatação térmica (β) também chamado de coeficiente de expansão volumétrica ou expansividade volumétrica. ^{120, 121} foi determinado ao aplicar a integral em ambos os lados da Equação 4 mostrada anteriormente.

Substituindo a variável volume por densidade, utilizando a regressão linear obtêm-se a Figura 30, onde o coeficiente de expansão térmica é numericamente igual ao

coeficiente angular desta reta, o que para o biodiesel etílico é de $8,37 \times 10^{-4} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1} \pm 0,01 \times 10^{-4}$ com 95% de confiança. A porcentagem da variância explicada para este modelo foi de 99,99% demonstrando uma ótima correlação do modelo linear com os dados experimentais, sendo $F_{\text{calculado}} = 3,47 \times 10^5 > F_{\text{tabelado}} = 5,59$, portanto a regressão foi estatisticamente significativa ao nível de 95% de confiança.

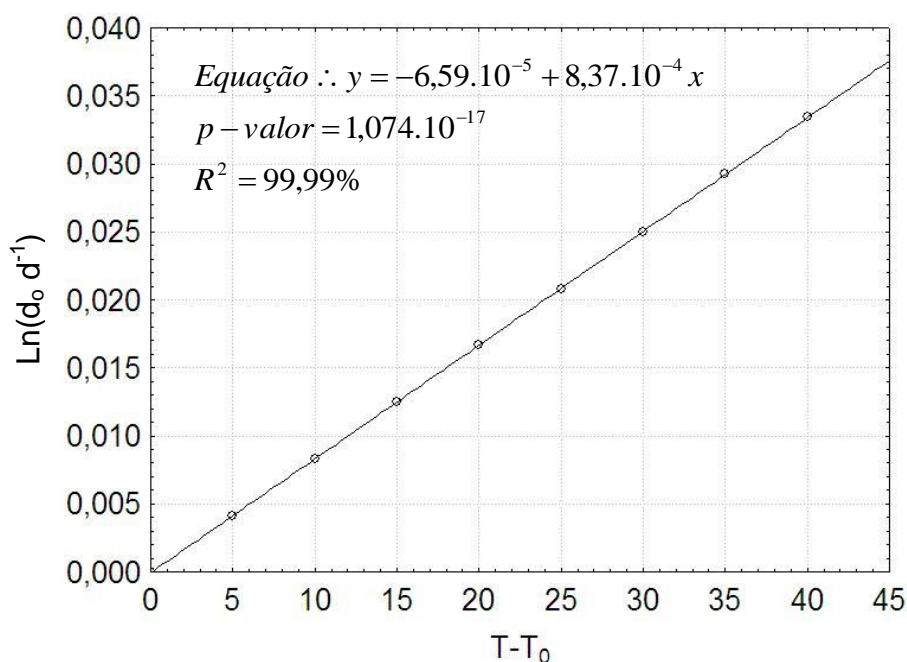


Figura 30. Gráfico para determinação do coeficiente de dilatação térmica do biodiesel etílico.

Através da regressão é possível chegar no gráfico de resíduo (Figura 31). Observa-se na que não existe padrão de comportamento, podendo-se concluir que a variância dos erros é constante, portanto não existe a presença de erros sistemáticos em nenhuma faixa de trabalho no experimento.

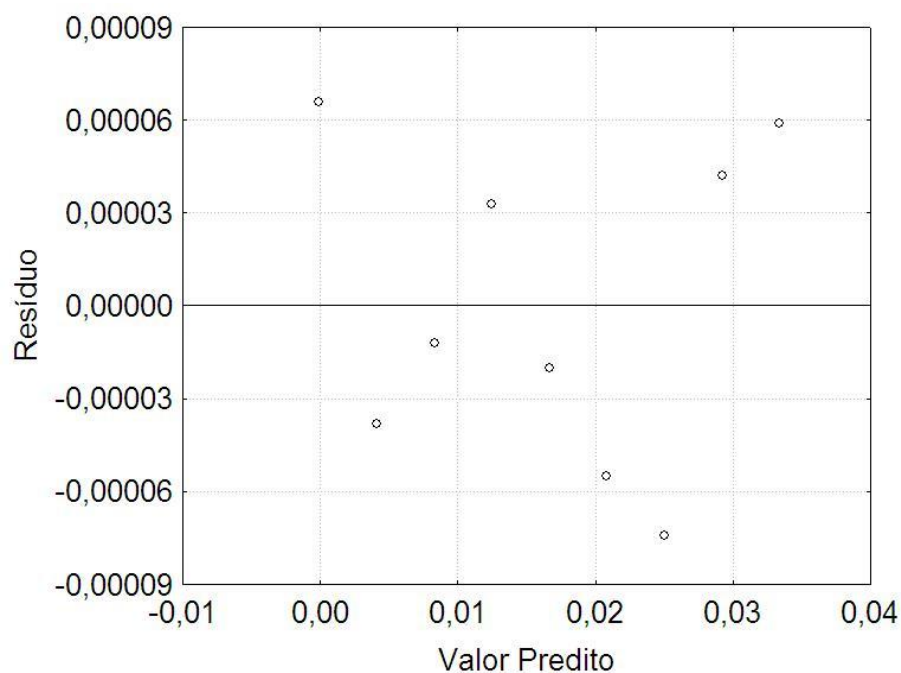


Figura 31. Resíduo versus valor previsto para os dados da Figura 30.

Na Figura 32, encontra-se regressão linear dos dados do biodiesel metílico, a percentagem da variação explicada foi de 99,99%, o que demonstra uma correlação ainda melhor entre os o modelo e os dados experimentais, o que é refletido em um alto $F_{\text{calculado}} = 2,67 \times 10^5 > F_{\text{tabelado}} = 5,59$. O coeficiente de expansão térmica para o biodiesel metílico é de $8,35 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1} \pm 0,02 \times 10^{-4}$ com 95% de confiança.

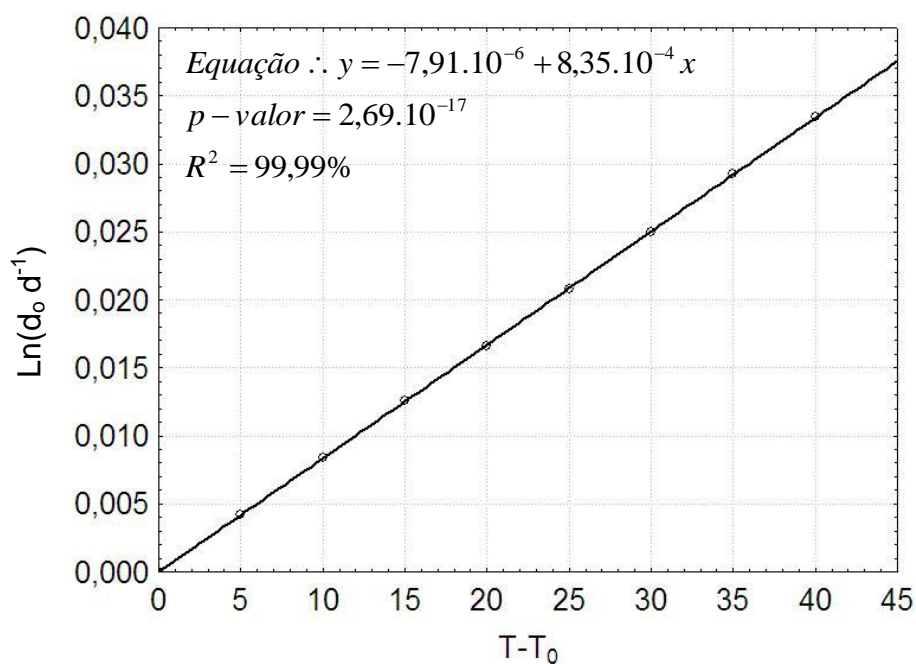


Figura 32. . Gráfico para determinação do coeficiente de dilatação térmica do biodiesel metílico

Na Figura 33, observou-se que não existe padrão de comportamento, podendo-se concluir que a variância dos erros é constante, portanto não existe a presença de erros sistemáticos em nenhuma faixa de trabalho no experimento.

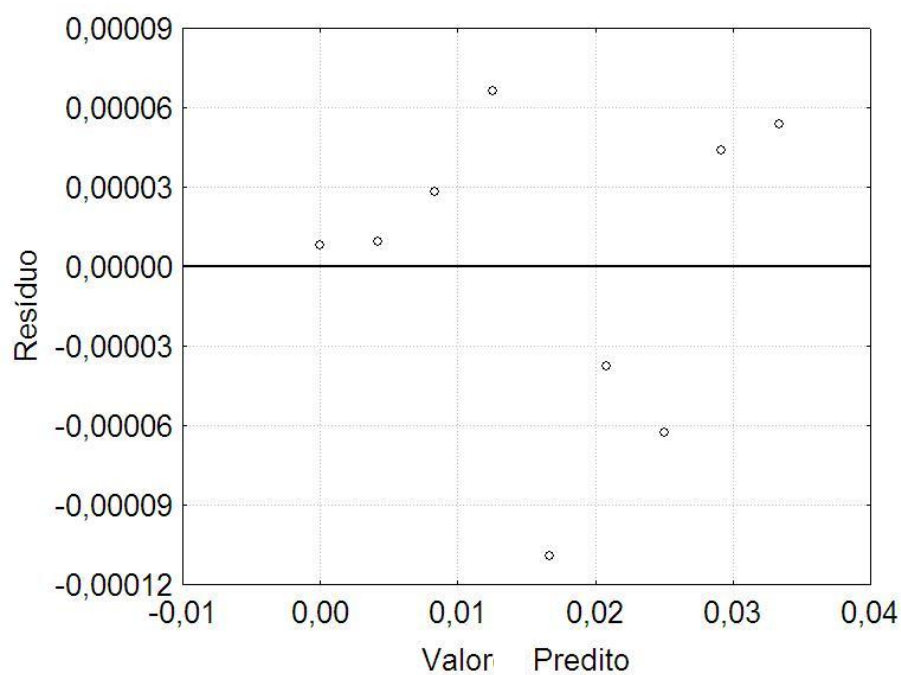


Figura 33. Resíduo versus valor previsto para os dados da Figura 32.

A utilização de dados experimentais de densidade em função da temperatura associada a alguns conceitos da termodinâmica permitiu prever o coeficiente de expansão térmica do biodiesel etílico e metílico. O estudo da dilatação térmica permite determinar a variação do volume em relação à temperatura, considerando que o coeficiente de expansão térmica do biodiesel etílico e metílico é $8,37 \times 10^{-4} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ e de $8,21 \times 10^{-4} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$, respectivamente. Comparando com os valores encontrados por Queiroz 2010⁶⁸ para os biodieseis etílico e metílico de soja respectivamente de $8,66 \times 10^{-4} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ e de $8,35 \times 10^{-4} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$, pode-se perceber uma pequena diferença que em grandes volumes pode ser significativa.

Em termos de volume o aumento em $10 \text{ }^{\circ}\text{C}$ na temperatura de um recipiente de 1000 litros ocasiona a dilatação de aproximadamente 8 litros. O que mostra que os volumes dos biodieseis sofrem uma grande alteração de volume ao se aumentar a temperatura e são valores diferentes dependendo da matéria-prima utilizada. Logo, para que os volumes comercializados a temperatura ambiente, possam ser convertidos à temperatura de referência de $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$ é necessário o conhecimento do algoritmo matemático específico dessa correção.

5.4.2 – Determinação do algoritmo para a correção da densidade

A partir dos dados da Tabela 12, foi preparada a Figura 34, onde nota-se que a densidade é uma função linear da temperatura e que o coeficiente angular mostra a sensibilidade da densidade para a temperatura sendo que o biodiesel metílico (BMR) e o biodiesel etílico (BER) apresentaram respectivamente os valores, $-0,7290 \pm 0,0014 \text{ kg m}^{-3} \text{ T}^{-1}$ e $-0,7277 \pm 0,0011 \text{ kg m}^{-3} \text{ T}^{-1}$. Os coeficientes de correlação para o biodiesel etílico e o metílico são respectivamente 0,9999 e 0,9999. Os valores de $F_{\text{calculados}}$ são também respectivamente $2,69 \times 10^5$ e $4,7 \times 10^5 > F_{\text{tabelado}} = 5,59$ para ambos, o que indica uma regressão estatisticamente significativa no nível de 99,99% de confiança.

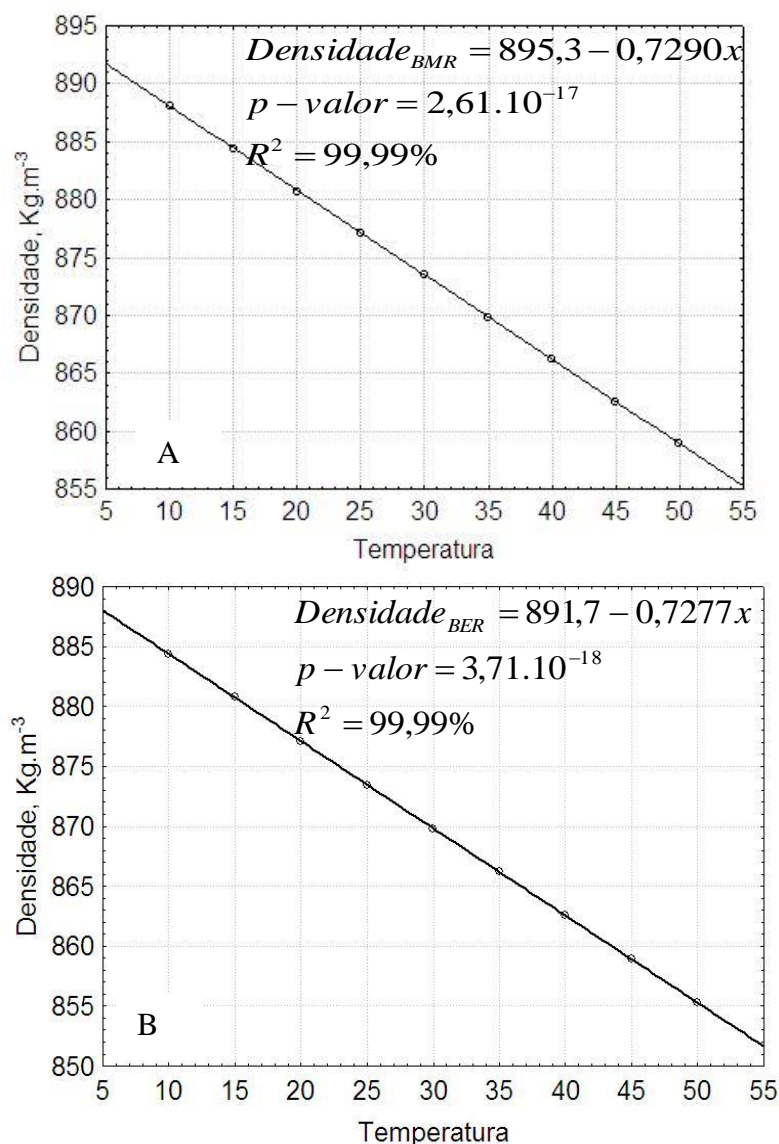


Figura 34. Regressão linear da densidade versus temperatura do biodiesel (A) metílico e (B) etílico de óleo residual.

Os valores de coeficiente angular do biodiesel metílico e o etílico de óleo residual diferem do citado pela norma EN 14214 e de outros trabalhos ¹²⁰. A norma considera os valores de diesel. Observa-se na Figura 35 e na Figura 36, que não existe padrão de comportamento para os resíduos, podendo-se concluir que a variância dos erros é constante o que indica que não há a presença de erros sistemáticos.

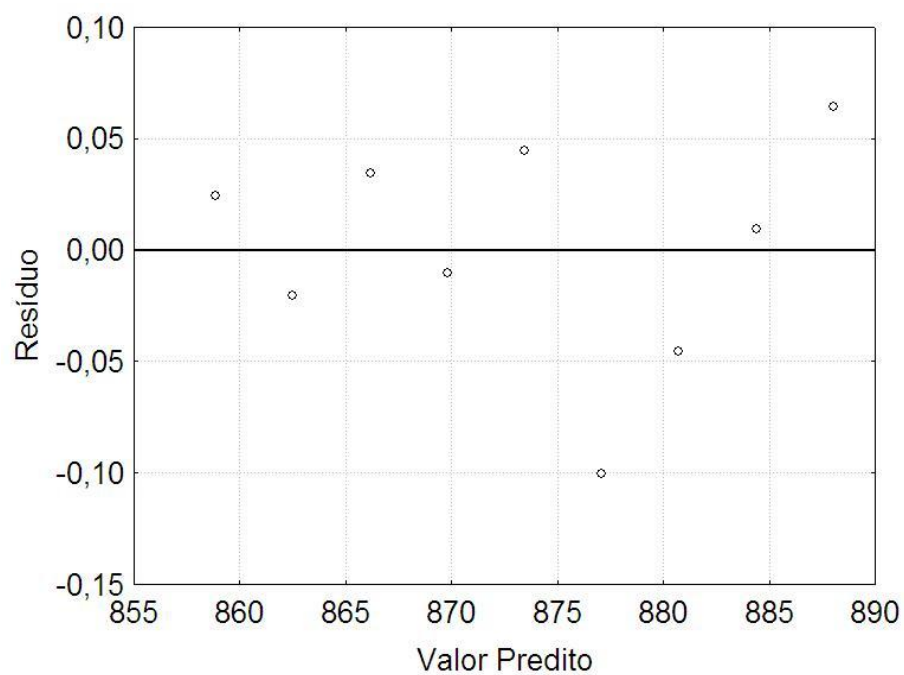


Figura 35. Resíduo versus valor previsto para os dados do biodiesel metílico de OR.

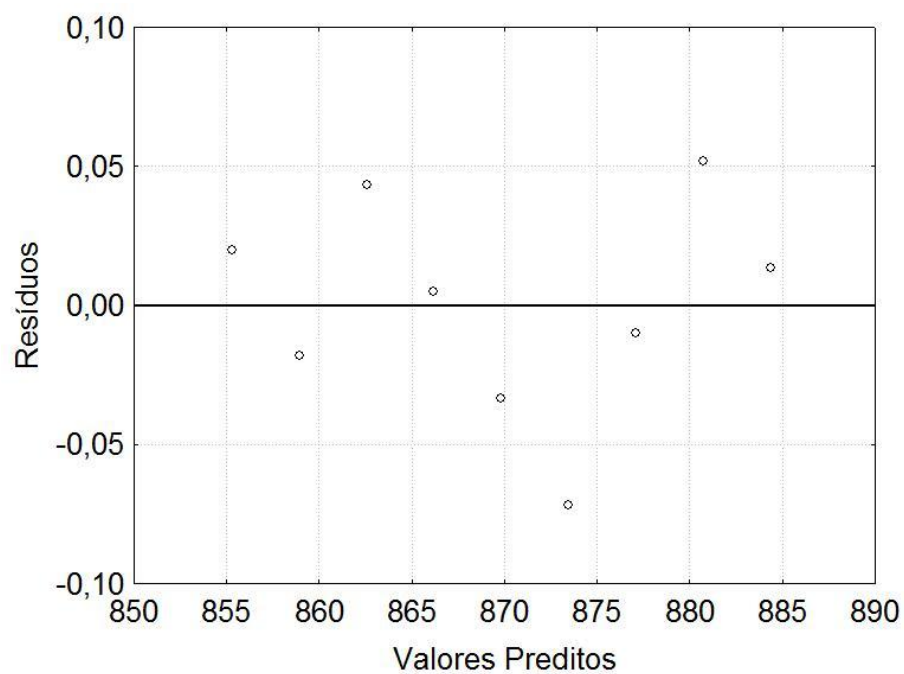


Figura 36. Resíduo versus valor previsto para os dados do biodiesel etílico de OR.

Os dados do biodiesel metílico e etílico apresentam um comportamento próximo de uma distribuição normal, de acordo com a Figura 37 e Figura 38, respectivamente. O que mostra uma adequação do modelo matemático ao sistema estudado.

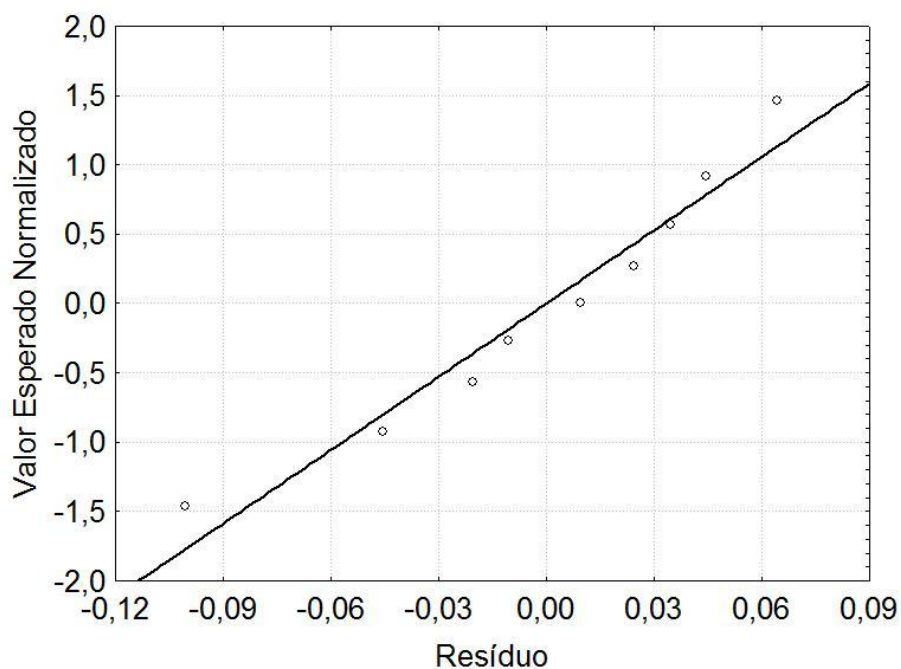


Figura 37. Distribuição dos resíduos em torno da reta de normalidade do biodiesel metílico .

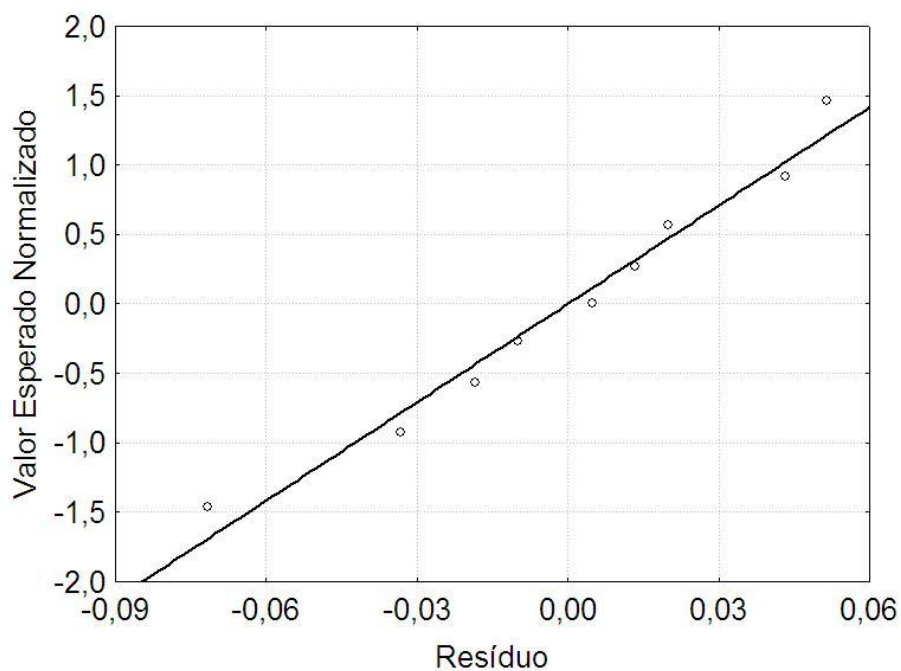


Figura 38. Distribuição dos resíduos em torno da reta que indica normalidade do biodiesel etílico

Partindo dos resultados de densidade, os algoritmos foram calculados e são regidos pelas equações abaixo mostradas, e elas podem ser utilizadas para especificar a densidade que o biodiesel metílico (Equação 5) e etílico (Equação 6) de óleo residual. Onde o coeficiente linear representa fisicamente a densidade inicial.

$$d_T(BMR) = d_{medida} - 0,7290 \times (T_{requerida} - T_{medida}) \quad \text{Equação 5}$$

$$d_T(BER) = d_{medida} - 0,7277 \times (T_{requerida} - T_{medida}) \quad \text{Equação 6}$$

Observa-se que a variação da densidade do biodiesel é constante em função da temperatura, e que a mesma pode ser regida por uma reta identificada por meio do algoritmo descrito, e, o mesmo, pode ser utilizado no faturamento de uma carga de biodiesel metílico e etílico de óleo residual a diferentes temperaturas.

5.4.3. Aplicação do Algoritmo e sua Importância Financeira

Considerando que o valor do biodiesel é de R\$ 2200,00/m³ (obtido do leilão da ANP em 2011) e que haja um consumo de biodiesel de 210.000 m³/mês em uma determinada distribuidora vejamos qual será o prejuízo por não utilizar a conversão correta de uma determinada fonte.

Suponhamos que o biodiesel seja de óleo residual obtido pela rota metílica, e a temperatura do produto na descarga seja de 35,0 °C e a densidade medida no local seja 869,8 kg m⁻³. Assim a massa fornecida a distribuidora pode ser calculada.

❖ Massa de biodiesel consumida mensalmente:

869,8 kg de biodiesel	-----	1 m ³ de produto
X kg de biodiesel	-----	210.000 m ³ de produto

Portanto temos **X= 182.658.000 kg** de biodiesel consumido.

❖ **Cálculo da densidade a 20,0 °C utilizado a Equação (4):**

$$d_T = d_{medida} - 0,7290 \times (T_{requerida} - T_{medida})$$

$$d_T = 869,8 - 0,7290 \times (20 - 35)$$

$$d_T = 880,74 \text{ Kg} / \text{m}^3$$

❖ **Volume de biodiesel faturado utilizado dados da tabela do diesel:**

Para saber qual volume esta sendo recebido em uma compra de biodiesel a distribuidora utiliza como referência a tabela de conversão de diesel do CNP (Conselho Nacional de Petróleo), e através do algoritmo do diesel transforma a massa descarregada em volume de biodiesel na temperatura de 20 °C. Como determinado por um trabalho do grupo LABIQ-UFU ⁶⁸ o algoritmo do diesel é:

$$d_T = d_{medida} - 0,7077 \times (T_{requerida} - T_{medida}) \quad \text{Equação 7}$$

Fazendo o mesmo cálculo anterior à 20 °C a densidade de diesel utilizada é de 880,4 kg m⁻³. Então a partir deste dado descobre-se qual será o volume de biodiesel considerado para fazer o pagamento.

880,4 kg de biodiesel	-----	1 m ³ de produto
182.658.000 Kg de biodiesel	-----	V ₁ m ³ de produto

Portanto temos **V₁ = 207.468 m³** de biodiesel na temperatura de referência.

❖ **Volume de biodiesel real fornecida ao representante**

Considerando o algoritmo determinado por este trabalho foi descoberto a densidade do biodiesel à 20 °C de 880,74 nos cálculos anteriores.

880,74 kg de biodiesel	-----	1 m ³ de produto
182.658.000 Kg de biodiesel	-----	V ₂ m ³ de produto

Portanto temos **V₂ = 207.391 m³** de biodiesel na temperatura de referência.

❖ Cálculo da diferença de entre o volume real e volume pago

$$V_1 - V_2 = 207.468 - 207.391 \rightarrow V_1 - V_2 = 77 \text{ m}^3/\text{mês}$$

❖ Prejuízo mensal e anual

Utilizando o preço do biodiesel no ano de 2011 de R\$ 2200,00/m³ temos:

1 m ³ de biodiesel	-----	R\$ 2200,00
77 m ³ de biodiesel	-----	Y

Portanto temos **Y= 169.400,00** de prejuízo.

Portanto por mês temos uma diferença de R\$ 169.400,00 o que gera em um ano um prejuízo de R\$ 2.032.800,00 ao se utilizar como referencia a tabela do diesel.

Como os coeficientes angulares das retas de densidade são diferentes e a composição dos ésteres é diferente de acordo com suas origens, logo os valores de densidade serão diferentes principalmente com relação ao diesel e em relação a biodieseis derivados de diferentes ácidos graxos. E sempre haverá um prejuízo com a utilização da referencia e sua extensão crescerá com o aumento da densidade do material. O que reforça a importância de se ter informações do algoritmo da densidade das diferentes fontes de biodiesel.

5.5. Otimização da Catálise Básica da Rota Etilica

A otimização da reação é de grande importância para se determinar a melhor condição reacional, ou seja, determinar os valores que devem ser usados de cada variável para levar a um rendimento máximo. A taxa de conversão depende diretamente dos reagentes utilizados, logo a utilização de diferentes alcoóis sugere a otimização específica para cada um, uma vez que possuem características em termos reacionais diferentes.

Na Tabela 13 e 14 são mostrados todos os ensaios conforme a matriz do planejamento 2^{6-2} e os respectivos valores de rendimento para reação de transesterificação etílica com óleo residual.

Tabela 13. Valores usados em cada nível das variáveis estudadas na transesterificação do BER no planejamento experimental.

Variáveis	Níveis	
	-1	+1
Tipo de catalisador	KOH	NaOH
Porcentagem do catalisador(m/m)	1,5	2,5
Razão Molar (etanol:óleo)	7:1	10:1
Rotação (rpm)	80	160
Temperatura (°C)	35	55
Tempo (minutos)	30	60

Tabela 14. Matriz do planejamento fatorial 2^{6-2} para o BER.

Tempo (min)	Rotação (RPM)	Razão Molar	Concentração Catalizador(%)	Tipo de Catalisador	Temperatura (°C)	Rendimento (%)		
30(-1)	80(-1)	7(-1)	1,5(-1)	KOH(-1)	35(-1)	79,14	76,45	77,20
60(+1)	80(-1)	7(-1)	1,5(-1)	NaOH(+1)	35(-1)	32,73	30,10	29,00
30(-1)	160(+1)	7(-1)	1,5(-1)	NaOH(+1)	55(+1)	63,80	62,10	60,26
60(+1)	160(+1)	7(-1)	1,5(-1)	KOH(-1)	55(+1)	82,47	78,63	81,32
30(-1)	80(-1)	10(+1)	1,5(-1)	NaOH(+1)	55(+1)	57,00	59,50	59,01
60(+1)	80(-1)	10(+1)	1,5(-1)	KOH(-1)	55(+1)	79,49	82,90	80,54
30(-1)	160(+1)	10(+1)	1,5(-1)	KOH(-1)	35(-1)	87,39	84,43	86,50
60(+1)	160(+1)	10(+1)	1,5(-1)	NaOH(+1)	35(-1)	49,14	47,04	47,10
30(-1)	80(-1)	7(-1)	2,5(+1)	KOH(-1)	55(+1)	61,00	62,97	62,30
60(+1)	80(-1)	7(-1)	2,5(+1)	NaOH(+1)	55(+1)	4,66	3,50	4,30
30(-1)	160(+1)	7(-1)	2,5(+1)	NaOH(+1)	35(-1)	16,07	13,75	14,70
60(+1)	160(+1)	7(-1)	2,5(+1)	KOH(-1)	35(-1)	63,04	66,24	63,64
30(-1)	80(-1)	10(+1)	2,5(+1)	NaOH(+1)	35(-1)	17,50	19,29	17,60
60(+1)	80(-1)	10(+1)	2,5(+1)	KOH(-1)	35(-1)	56,29	57,80	57,10
30(-1)	160(+1)	10(+1)	2,5(+1)	KOH(-1)	55(+1)	64,49	63,09	63,70
60(+1)	160(+1)	10(+1)	2,5(+1)	NaOH(+1)	55(+1)	5,88	6,99	6,52

Através dos resultados obtidos foi construído o gráfico de pareto (Figura 39) onde se pode observar na região de estudo as variáveis que favorecem ou desfavorecem o rendimento ao se passar do nível baixo para o nível alto, pois ele mostra os efeitos de cada variável e suas interações.

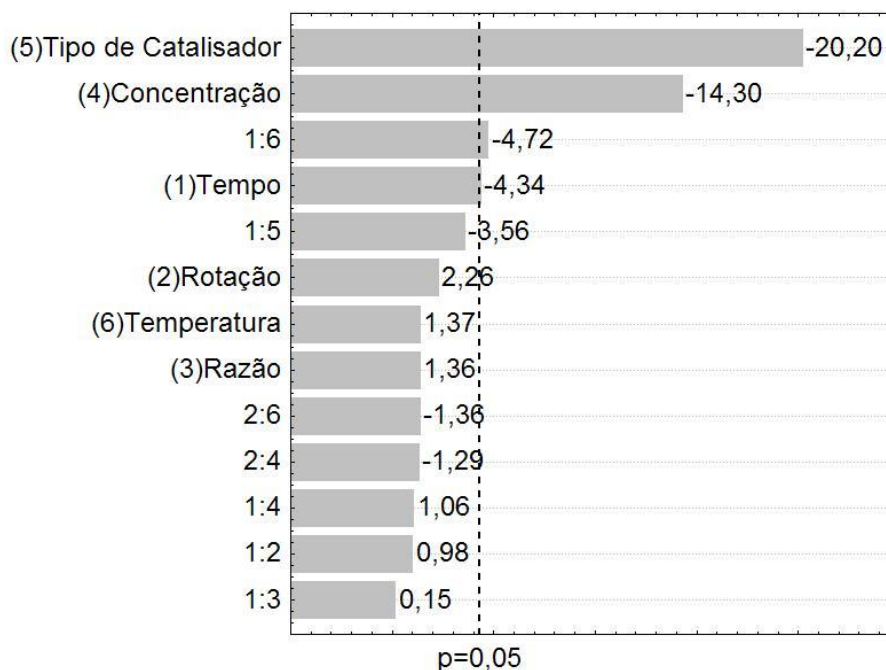


Figura 39. Gráfico de pareto resultante do planejamento fatorial fracionado no rendimento da reação de transesterificação etílica do óleo residual.

Analisando os resultados do gráfico de pareto, observa-se que os efeitos principais negativos em ordem de significância para o processo foram o tipo do catalisador, a concentração do catalisador e o tempo, o que indica que para obter os melhores rendimentos estes devem ser mantidos no nível baixo (-1). Já a rotação, a temperatura e a razão molar não tiveram efeitos significativos sobre o rendimento da reação, mas serão mantidas fixas no nível baixo (-1) para economia de energia e de reagentes.

Como os efeitos entre os fatores (1) e (5), (2) e (6), (2) e (4), (1) e (2) ,(1) e (3) não foram significativos eles não foram utilizados nas análises estatísticas.

De acordo com a interação (1) e (6) negativa, pode-se dizer que ela contribui para a diminuição do rendimento da reação, sendo assim como se manteve a temperatura em nível baixo deve-se manter o tempo em nível alto. Já analisando o efeito individual do tempo, observa-se que este apresenta um efeito negativo para o

rendimento da reação. Sendo assim, é necessário avaliar o efeito do tempo na otimização utilizando planejamento com composto central.

O catalisador escolhido foi o KOH (-1), uma vez que ele apresentou um efeito com maior magnitude e que pode ser comprovado na prática ser o melhor a ser utilizado.

De acordo com as discussões anteriores com relação aos efeitos, suas intensidades e significâncias, somente a concentração do catalisador e o tempo de reação foram utilizadas no CCD₂. A matriz do planejamento composto central para o BER ilustrada na Tabela 13.

Tabela 15. Matriz do planejamento composto central para o BER.

Ensaio	Concentração do catalisador (%)	Tempo	Rendimento (%)
1	1,00(-1)	25 (-1)	0,00*
2	1,00 (-1)	35 (+1)	0,00*
3	2,00 (+1)	25 (-1)	73,24
4	2,00 (+1)	35 (+1)	74,38
5	0,79 (-1,41)	30 (0)	0,00*
6	2,21 (+1,41)	30 (0)	42,16
7	1,50 (0)	23 (-1,41)	82,02
8	1,50 (0)	37 (+1,41)	75,42
9	1,50 (0)	30 (0)	80,56
10	1,50 (0)	30 (0)	79,90
11	1,50 (0)	30 (0)	80,48
12	1,50 (0)	30 (0)	81,34
13	1,5 (0)	30 (0)	79,00

(*) --- Formação de emulsão

Os dados do planejamento composto central também foram submetidos a uma análise de variância (ANOVA) e teste F (nível de confiança de 95%) e o modelo apresentou um coeficiente de determinação (R^2) de 0,9069 e a regressão foi estatisticamente significativa ($F_{\text{calculado}} > F_{\text{tabelado}}$), onde o F tabelado é de 4,39. Na Figura 40 pode-se ver que o modelo ficou próximo a distribuição normal, indicando que o modelo descreve bem o sistema.

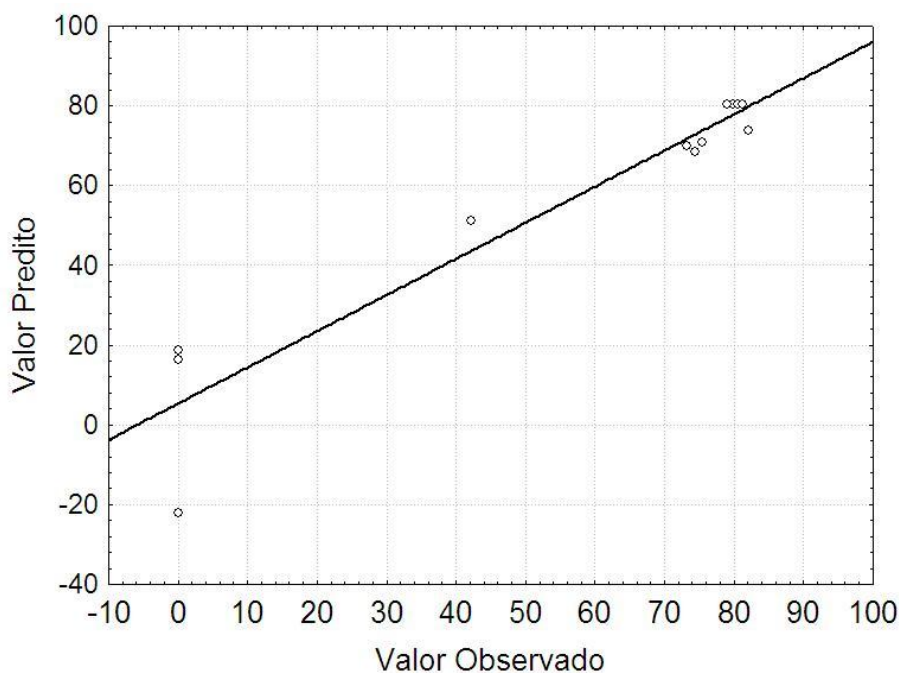
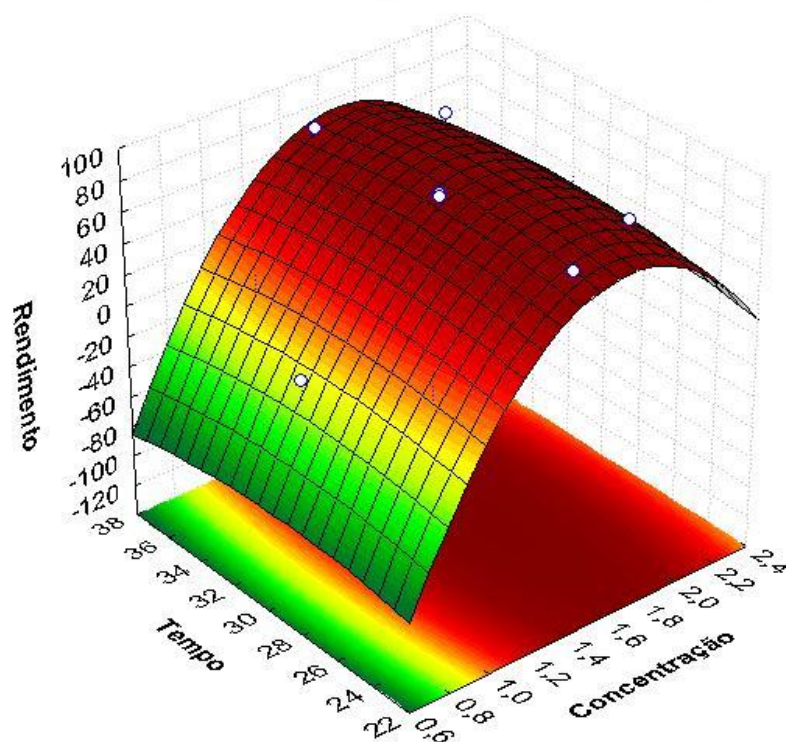
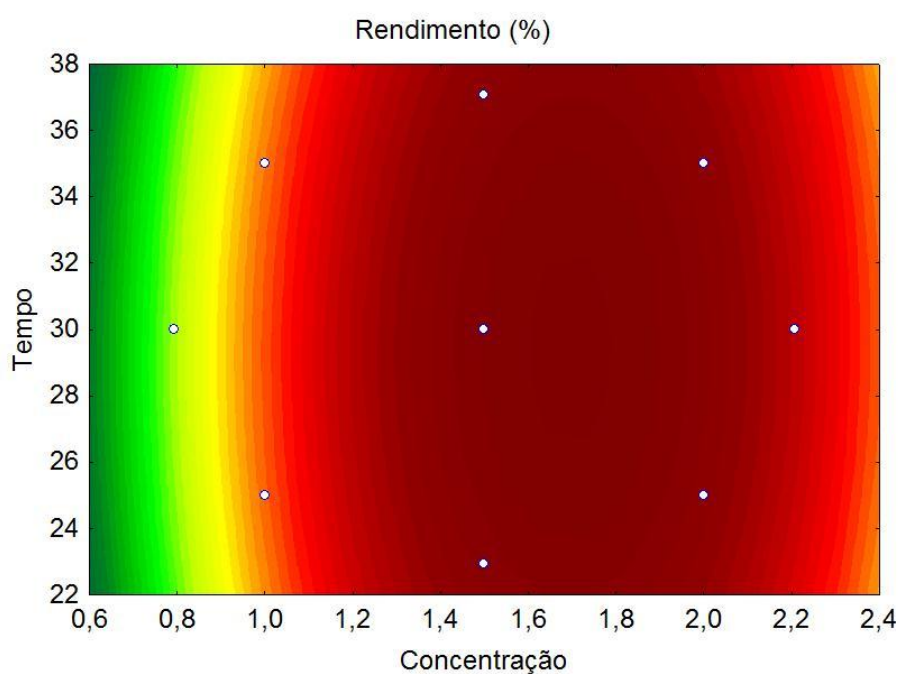


Figura 40. Rendimento do BER observado no experimento vs valor predito pelo modelo

A superfície de resposta obtida pelo CCD₂ encontra-se na Figura 41 e apresenta a equação quadrática: $\text{Rendimento (\%)} = -426,32 + 442,43[\text{KOH (\%)}] - 131,35[\text{KOH (\%)}]^2 + 9,26[\text{tempo}] - 0,16[\text{tempo}]^2 + 0,11[\text{KOH (\%)}][\text{tempo}]$. A solução desta equação quadrática representa as condições de processo otimizadas, onde o rendimento máximo é obtido quando a concentração de KOH for de 1,7% (m/m) e o tempo for igual a 30 minutos.

A Figura 42 representa o gráfico de contorno, através dele podem-se retirar as informações sobre a tolerância do processo, uma vez que a nível industrial é necessário saber a tolerância do processo para projeção de plantas industriais. O processo de transesterificação alcalina via rota etílica está sob controle numa faixa de concentração do catalisador de 1,4 – 2,0% (m/m) e o tempo numa faixa de 24 – 36 min. Sendo assim a tolerância do processo é $1,7 \pm 0,3\%$ (m/m) para a concentração do catalisador e para o tempo 30 ± 6 min.

Superfície de Resposta: Rendimento (%)

**Figura 41.** Superfície de resposta para o tempo vs a concentração de catalisador.**Figura 42.** Gráfico de contorno para o tempo vs a concentração de catalisador.

Sendo assim na Tabela 16 encontram-se as condições de processo para a transesterificação por catálise homogênea básica via rota etílica para o óleo residual que proporciona maior rendimento na faixa de estudo deste trabalho.

Tabela 16. Condições operacionais para a reação de transesterificação etílica do OR.

Variável	Parâmetro
Tipo de catalisador	KOH
Concentração do catalisador (m/m)	1,7%
Razão Molar (etanol:óleo)	7:1
Rotação (rpm)	80
Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	35
Tempo de reação (min)	30

Algumas propriedades físico-químicas do BER otimizado são mostrados na Tabela 17, todas encontram-se dentro dos parâmetros da resolução n^o 7/2008 da ANP. Assim, o biodiesel é aceito para adição na mistura com o diesel comercializado no mercado nacional.

Tabela 17. Caracterização físico-química do BER otimizado.

Propriedades-Físicas	Unidades	Valor	ANP	Método
Umidade	mg kg ⁻¹	129,5	Max. 500	ASTM D-6304
Índice de Acidez	mg KOH g ⁻¹	0,37	Max. 0,50	ASTM D-664
Glicerina Livre	% massa	$1,07 \cdot 10^{-4}$	Max. 0,02	NBR 15771
Massa Específica	kg m ⁻³	874,3	850 – 900	ASTM D-4052
Cor	-	1,5	-	ASTM 1500
Ponto de Fulgor	$^{\circ}\text{C}$	175	Mín 100	ASTM D-93
Viscosidade Cinemática	mm ² s ⁻¹	4,50	3,0 – 6,0	ASTM D-445 e D-446
Resíduo de carbono	% massa	0,011	Max 0,05	ASTM 4730
Índice de Peróxido	m eq kg ⁻¹	3,70	-	NBR 9678
Estabilidade Oxidativa	horas	7,19	mín. 6	EN 14112

5.6. Otimização da Catálise Básica Rota Metílica

Na Tabela 18 e 19 são mostrados todos os ensaios conforme a matriz do planejamento 2^{5-1} e os valores de rendimento para reação de transesterificação metílica.

Tabela 18. Valores usados em cada nível das variáveis estudadas na transesterificação do BMR no planejamento experimental.

Variáveis	Níveis	
	-1	+1
Porcentagem do catalisador (m/m)	1,5	2,5
Razão Molar (etanol:óleo)	7:1	10:1
Rotação (rpm)	80	160
Temperatura (°C)	35	55
Tempo (minutos)	30	60

Tabela 19. Matriz do planejamento fatorial 2^{5-1} para o BMR.

Tempo (min)	Rotação (RPM)	Razão molar	Concentração Catalizador (%)	Temperatura (°C)	rend 1	rend 2	rend 3
30(-1)	80(-1)	7(-1)	1,5(-1)	55(+1)	91,66	90,50	90,20
60(+1)	80(-1)	7(-1)	1,5(-1)	35(-1)	93,52	92,50	92,40
30(-1)	160(+1)	7(-1)	1,5(-1)	35(-1)	94,10	92,20	93,00
60(+1)	160(+1)	7(-1)	1,5(-1)	55(+1)	93,74	94,76	94,10
30(-1)	80(-1)	10(+1)	1,5(-1)	35(-1)	0,00 *	0,00*	0,00 *
60(+1)	80(-1)	10(+1)	1,5(-1)	55(+1)	94,44	94,40	94,30
30(-1)	160(+1)	10(+1)	1,5(-1)	55(+1)	84,52	84,84	84,73
60(+1)	160(+1)	10(+1)	1,5(-1)	35(-1)	4,24	3,00	3,80
30(-1)	80(-1)	7(-1)	2,5(+1)	35(-1)	94,48	94,32	94,44
60(+1)	80(-1)	7(-1)	2,5(+1)	55(+1)	76,56	76,24	76,42
30(-1)	160(+1)	7(-1)	2,5(+1)	55(+1)	87,64	86,50	87,10
60(+1)	160(+1)	7(-1)	2,5(+1)	35(-1)	90,92	90,64	90,87
30(-1)	80(-1)	10(+1)	2,5(+1)	55(+1)	85,00	86,94	86,00
60(+1)	80(-1)	10(+1)	2,5(+1)	35(-1)	77,42	78,34	77,92
30(-1)	160(+1)	10(+1)	2,5(+1)	35(-1)	94,70	94,54	94,68
60(+1)	160(+1)	10(+1)	2,5(+1)	55(+1)	82,92	83,90	82,89

(*) --- Formação de emulsão

Através dos resultados obtidos foi construído o gráfico de pareto (Figura 43)

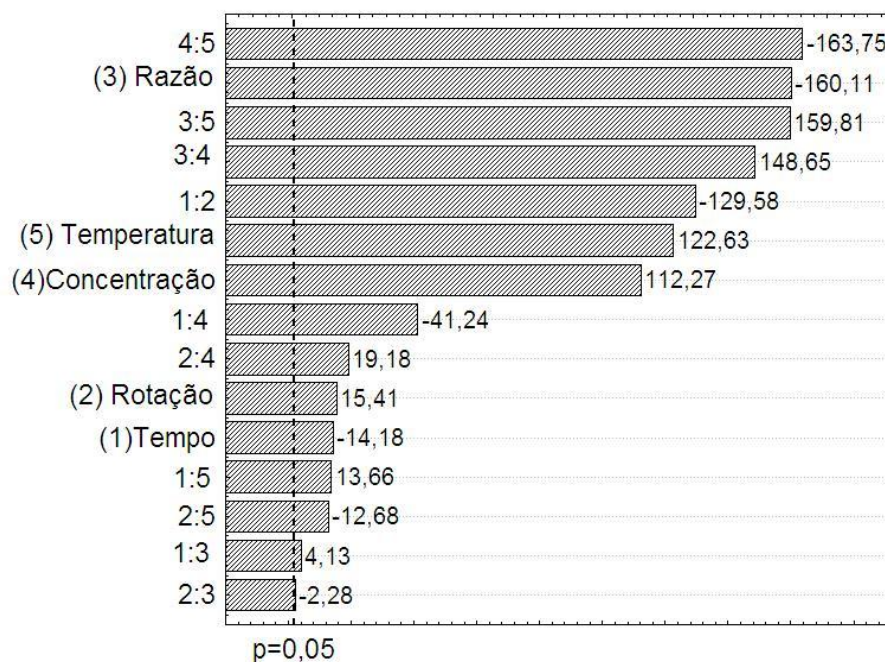


Figura 43. Gráfico de pareto resultante do planejamento fatorial fracionado no rendimento da reação de transesterificação metílica do óleo residual.

Analisando as variáveis principais no gráfico de pareto, observa-se efeito negativo para a razão molar e o tempo, o que indica que para obter os melhores rendimentos estes devem ser mantidos no nível baixo (-1). Já a temperatura, a concentração e a rotação apresentaram efeitos positivos indicando que esses devem ser mantidos nível alto (+1). Entretanto é necessário avaliar os efeitos das interações das variáveis e suas magnitudes para determinar as melhores condições.

Avaliando a interação (4) e (5), que é a de maior magnitude, e negativa e considerando que a temperatura deve ser mantida no nível alto, então a concentração deve ser mantida no nível baixo a fim de minimizar o efeito destrutivo.

Uma vez que a interação (1) e (4) tem efeito negativo, o tempo deve ser mantido em nível alto (+1) a fim de minimizar esse efeito. E como as interações (2) e (4) são construtivas, a rotação deve ser mantida em nível baixo para aumentar o rendimento da reação. Essas definições podem ser confirmadas pela magnitude da interação destrutiva (1) e (2).

Como a interação (3) e (5) de efeito positivo contraria algumas definições anteriores com relação ao seu efeito. As variáveis a serem utilizadas no CCD₂ serão a

concentração do catalisador e a temperatura. A matriz do planejamento composto central para o óleo residual é ilustrada na Tabela 18.

Tabela 20. Matriz do planejamento composto central para o BMR.

Ensaio	Temperatura	Concentração do catalisador (%)	Rendimento (%)
1	40,00 (-1)	1,00 (-1)	50,00
2	40,00 (-1)	2,00 (+1)	92,80
3	50,00 (+1)	1,00 (-1)	87,64
4	50,00 (+1)	2,00 (+1)	88,54
5	37,93 (-1,41)	1,50 (0)	82,00
6	52,07 (+1,41)	1,50 (0)	91,00
7	45,00 (0)	0,793 (-1,41)	30,00
8	45,00 (0)	2,207 (+1,41)	88,80
9	45,00 (0)	1,50 (0)	95,00
10	45,00 (0)	1,50 (0)	93,78
11	45,00 (0)	1,50 (0)	94,22
12	45,00 (0)	1,50 (0)	94,12
13	45,00 (0)	1,50 (0)	94,60

Os resultados obtidos foram submetidos a uma análise de variância (ANOVA) e teste F (nível de confiança de 95%) e o modelo apresentou um coeficiente de determinação (R^2) de 0,9288 e a regressão foi estatisticamente significativa, como é mostrado na Figura 44 ($F_{\text{calculado}} > F_{\text{tabelado}}$), onde o F tabelado é de 4,39.

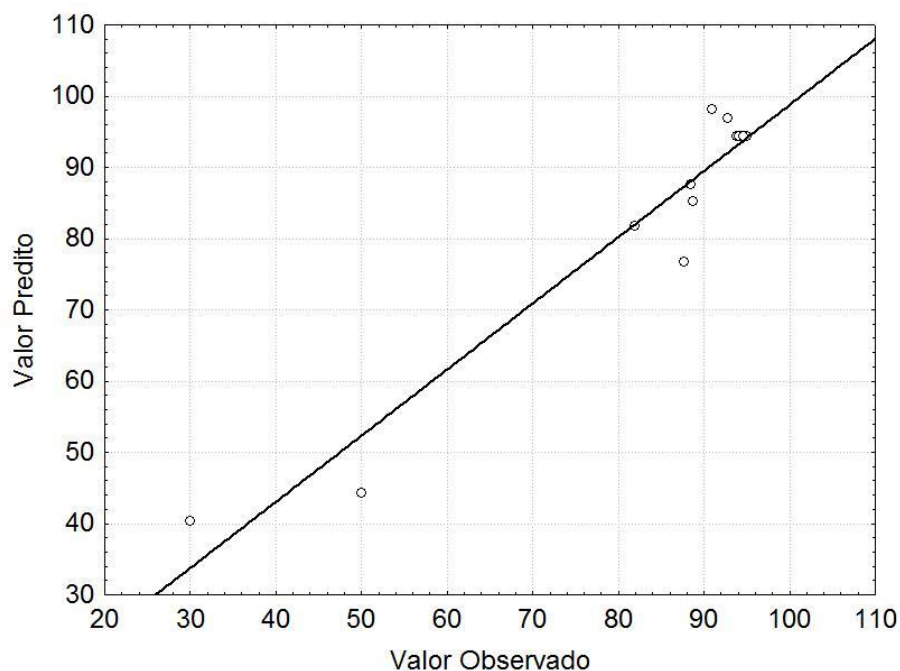
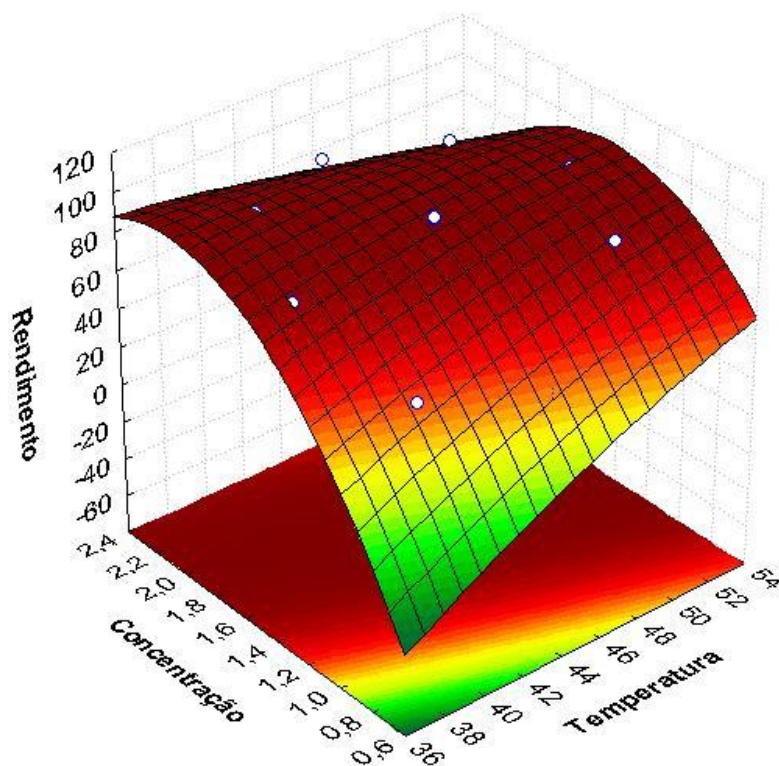
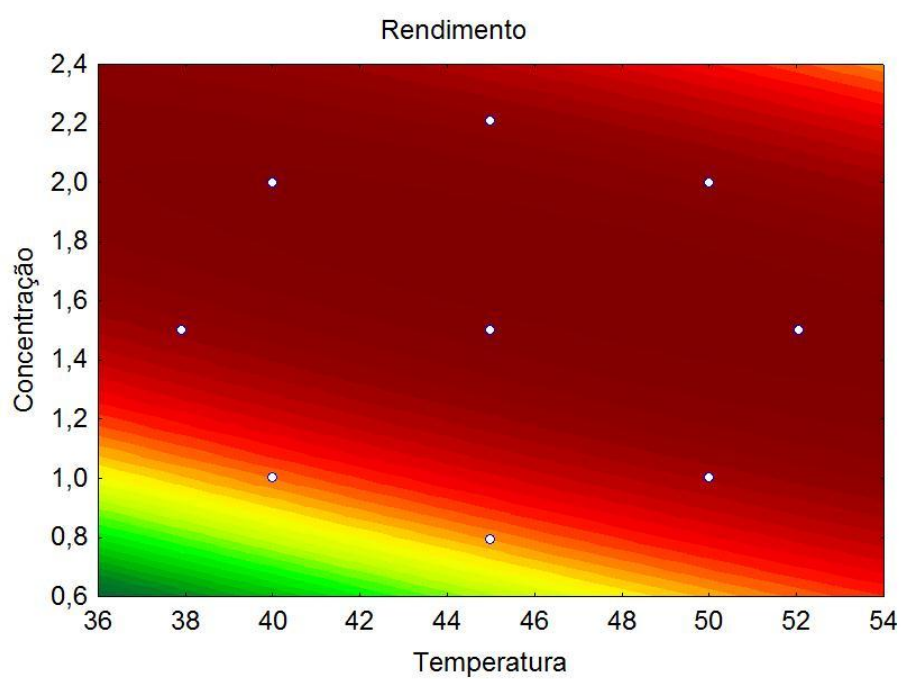


Figura 44. Rendimento do BMR observado no experimento vs valor predito pelo modelo.

A superfície de resposta obtida pelo CCD₂ encontra-se na Figura 45 e apresenta a equação quadrática: $\text{Rendimento (\%)} = -609,97 + 15,44 [\text{Temperatura}] - 0,09[\text{Temperatura}]^2 + 409,54 [\text{KOH (\%)}] - 63,09 [\text{KOH (\%)}]^2 - 4,19 [\text{KOH (\%)}][\text{Temperatura}]$. A solução desta equação quadrática representa as condições de processo otimizadas, onde o rendimento máximo é obtido quando a concentração de KOH for de 1,67% (m/m) e a temperatura for igual a 48 °C.

Analisando o gráfico de contorno, Figura 46, o processo de transesterificação alcalina via rota metílica está sob controle numa faixa de concentração do catalisador de 1,6 – 2,0% (m/m) e a temperatura numa faixa de 36 – 54 °C. Sendo assim a tolerância do processo é $1,8 \pm 0,2\%$ (m/m) para a concentração do catalisador e para a temperatura 45 ± 9 °C.

Superfície de Resposta: Rendimento (%)

**Figura 45.** Superfície de resposta para concentração de catalisador vs temperatura.**Figura 46.** Gráfico de contorno para a concentração de catalisador vs temperatura.

Na Tabela 21 encontram-se as condições da reação de transesterificação por catálise homogênea básica via rota metílica para o óleo residual que proporciona rendimento máximo na faixa de estudo deste trabalho.

Tabela 21. Condições operacionais para a reação de transesterificação metílica do OR.

Variável	Parâmetro
Tipo de catalisador	KOH
Concentração do catalisado (%)	1,67
Razão Molar (etanol:óleo)	7:1
Rotação (rpm)	80
Temperatura (°C)	48
Tempo de reação (min)	60

Algumas propriedades físico-químicas do BMR otimizado são mostrados na Tabela 22, estando em concordância com os parâmetros da resolução nº 7/2008 da ANP. Assim, o biodiesel é aceito para adição na mistura com o diesel comercializado no mercado nacional.

Tabela 22. Caracterização físico-química do BMR otimizado.

Propriedades-Físicas	Unidades	Valor	ANP	Método
Umidade	mg·kg ⁻¹	127,78	Max. 500	ASTM D-6304
Índice de Acidez	mg KOH·g ⁻¹	0,27	Max. 0,50	ASTM D-664
Glicerina Livre	% massa	8,55·10 ⁻⁵	Max. 0,02	NBR 15771
Densidade	kg·m ⁻³	879,1	850 – 900	ASTM D-4052
Cor	-	1,5	-	ASTM 1500
Ponto de Fulgor	°C	176	Mín 100	ASTM D-92
Viscosidade Cinemática	mm ² ·s ⁻¹	4,17	3,0 – 6,0	ASTM D-445 e D-446
Resíduo de carbono	% massa	0,0034	Max 0,05	ASTM 4730
Índice de Peróxido	m eq·kg ⁻¹	4,11	-	NBR 9678
Estabilidade Oxidativa	horas	6,36	Mín. 6	EN 14112

5.7. Estudo do Rendimento da Reação Através da Variação do Índice de Acidez

Utilizando as condições experimentais otimizadas para produção dos biodieseis, foi feito um estudo do rendimento da reação em função da variação do índice de acidez. O IA foi alterado fazendo-se misturas de óleo residual e óleo de soja refinado em diferentes proporções, e os valores específicos de acidez foram determinados por titulação. Os resultados encontrados de acordo com a variação do IA encontram-se na Tabela 23.

Tabela 23. Rendimento da reação de transesterificação em função do índice de acidez

IA	Rendimento Operacional (%)	
	BMR	BER
2,31	95,20	84,60
3,60	92,50	60,02
4,25	91,72	29,60
5,00	91,12	10,45
6,30	88,01	---*
8,55	86,52	---*
12,06	81,12	---*

(*) --- Formação de emulsão

De acordo com os resultados pode-se perceber que os rendimentos utilizando metanol são maiores, pois o metanol não se mistura bem com o óleo o que facilita a separação de fases. Independente do IA ocorre a formação de biodiesel metílico, enquanto que o etílico a valores muito altos de acidez não se obtêm biodiesel.

Foi plotado o gráfico referente aos rendimentos, onde se tem com relação ao biodiesel metílico (Figura 47) uma adequação dos pontos a uma reta. A equação obtida foi $\text{Rendimento (\%)} = 97,79 - 1,39 \times \text{IA}$, com um coeficiente de determinação (R^2) de 0,9816. Pode-se alcançar rendimentos muito próximos de 100% quando se usa um óleo residual com acidez (IA) menor ou igual a 2,3.

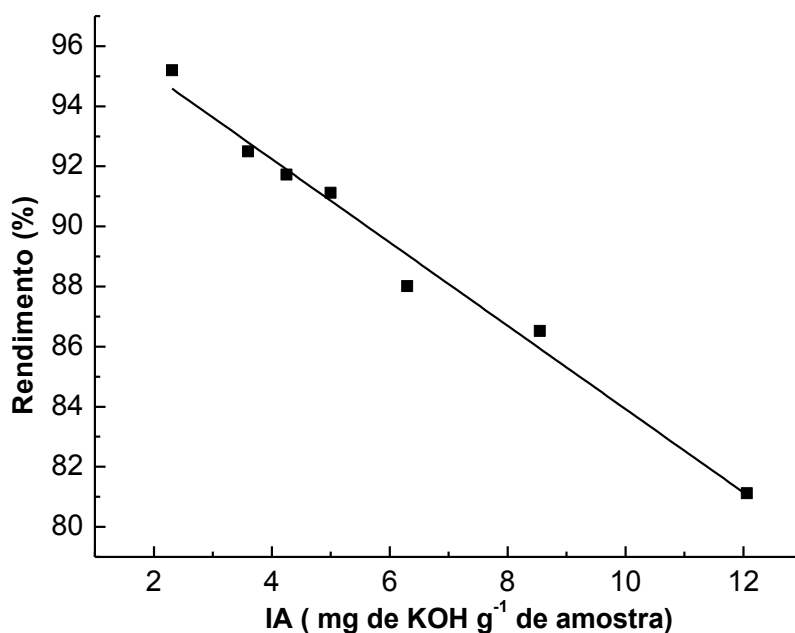


Figura 47. Gráfico do rendimento da reação de transesterificação do BMR vs IA do óleo usado.

Para o biodiesel etílico, Figura 48, os pontos não apresentam uma tendência totalmente linear. Ao fazer a regressão linear dos pontos iniciais, a equação obtida foi $\text{Rendimento (\%)} = 153,35 - 28,28 \times \text{IA}$, com um coeficiente de determinação (R^2) de 0,9549. O coeficiente angular da reta é bem maior que o valor encontrado para o BMR, o que mostra uma maior sensibilidade do processo com relação à presença de ácidos graxos livres.

A catálise etanólica apresentou valores menores de rendimento, isso pode ser explicado pelo fato do etanol ser um álcool com uma cadeia orgânica menos polar podendo misturar-se com o óleo, o que faz com que o processo de separação seja mais difícil, principalmente quando se tem altos valores de acidez. Nessa reação ocorre a formação de uma emulsão mais estável dificultando a retirada do biodiesel e provocando oscilação nos valores de rendimento. Tal fato justifica a não obtenção de rendimento a altos valores de IA, pois na prática parte do biodiesel forma sabão.

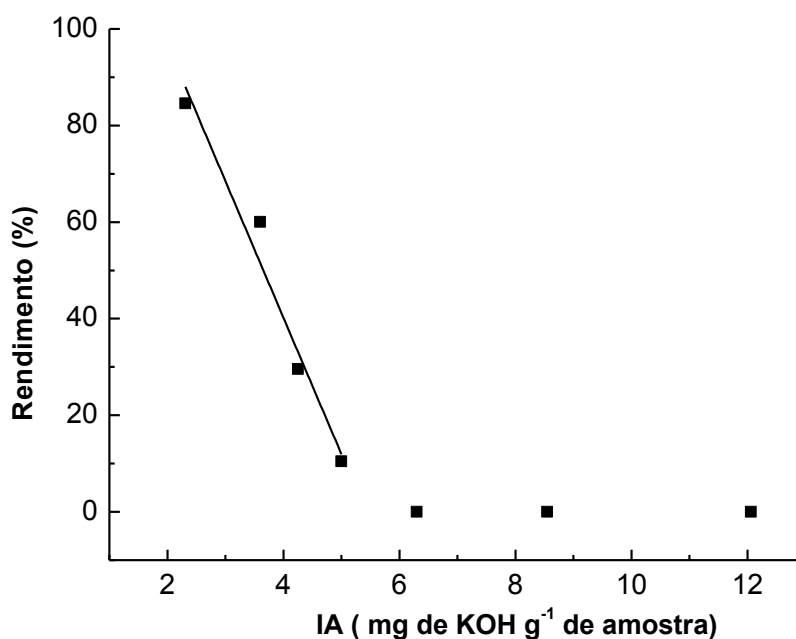


Figura 48. Gráfico do rendimento da reação de transesterificação do BER vs IA do óleo usado.

Comparando-se os alcoóis pode-se dizer que utilizando o metanol o processo apresenta-se mais viável com relação a produtividade, simplicidade e economia de tempo de processo.

A literatura ^{47, 72, 137, 69, 70} reporta que para produzir biodiesel de maneira mais econômica por catalise básica é necessário que o índice de acidez deva estar abaixo de 3 mg de KOH·g⁻¹ de amostra, como pode ser comprovado pelos rendimentos obtidos. Então se faz necessário a redução da acidez do óleo para que se proceda a reação de transesterificação. Uma solução é fazer a esterificação por catálise ácida.

5.8. Catálise Ácida Metílica

Como a matéria prima utilizada pode ter diferentes valores de acidez, faz-se necessário estudar a redução da acidez do óleo residual a fim de conseguir produzir biodiesel. A redução da acidez do óleo residual pode ser conseguida com a catálise ácida, pois os AGL são esterificados ³⁶.

A fim de otimizar as condições reacionais da catálise ácida, foi realizado um planejamento fatorial para determinação das condições reacionais adequadas para realizar a diminuição do índice de acidez através da esterificação, uma vez que este prejudica o rendimento da reação de transesterificação por facilitar a formação de sabão.

Na Tabela 24 estão os valores das variáveis em cada nível e na Tabela 25 são mostrados todos os ensaios conforme a matriz do planejamento fatorial 2^{6-2} e os respectivos valores de rendimento para reação de esterificação metílica com óleo residual.

Tabela 24. Valores usados em cada nível das variáveis estudadas na esterificação do óleo residual no planejamento experimental.

Variáveis	Níveis	
	-1	+1
Tipo de catalisador	HCl	H ₂ SO ₄
Porcentagem do catalisador (m/m)	1	3
Razão Molar (óleo:metanol)	1:1	3:1
Rotação (rpm)	80	170
Temperatura (°C)	30	60
Tempo (horas)	1	3

Tabela 25. Matriz do planejamento fatorial 2^{6-2} para o esterificação do óleo residual.

Catalisador	Concentração Catalizador (%)	Razão (Óleo: álcool)	Temperatura (°C)	Rotação (RPM)	Tempo (hora)	% Esterificação		
						(1)	(2)	(3)
H ₂ SO ₄	1	03:01	30	170	1	70,97	71,09	71,66
H ₂ SO ₄	3	03:01	30	80	3	70,29	70,51	70,74
H ₂ SO ₄	1	01:01	30	80	3	80,69	79,31	80,34
H ₂ SO ₄	3	01:01	30	170	1	94,51	94,29	94,40
H ₂ SO ₄	1	03:01	60	170	3	98,29	98,51	98,17
H ₂ SO ₄	3	03:01	60	80	1	76,11	75,66	76,23
H ₂ SO ₄	1	01:01	60	80	1	83,20	85,14	83,43
H ₂ SO ₄	3	01:01	60	170	3	98,06	97,83	98,17
HCl	1	03:01	30	80	1	42,59	42,68	42,54
HCl	3	03:01	30	170	3	87,00	87,24	87,08
HCl	1	01:01	30	170	3	98,57	98,67	98,53
HCl	3	01:01	30	80	1	74,33	74,40	74,57
HCl	1	03:01	60	80	3	98,27	98,19	98,27
HCl	3	03:01	60	170	1	89,62	89,62	89,63
HCl	1	01:01	60	170	1	98,61	98,60	98,58
HCl	3	01:01	60	80	3	95,95	96,07	96,17

O cálculo da porcentagem de esterificação foi feito de acordo com a Equação 7 .

$$\% \text{ Esterificação} = \frac{IA_{\text{inicial}} - IA_{\text{final}}}{IA_{\text{inicial}}} \times 100$$

Equação 7

Baseado nos dados do planejamento foi construído o gráfico de pareto, Figura 49, os efeitos por interação dos fatores (1) e (5), (1) e (3), (1) e (2) foram menores do que os de suas variáveis principais no rendimento da transesterificação. Em razão disso, foram desconsideradas, nas análises estatísticas subsequentes.

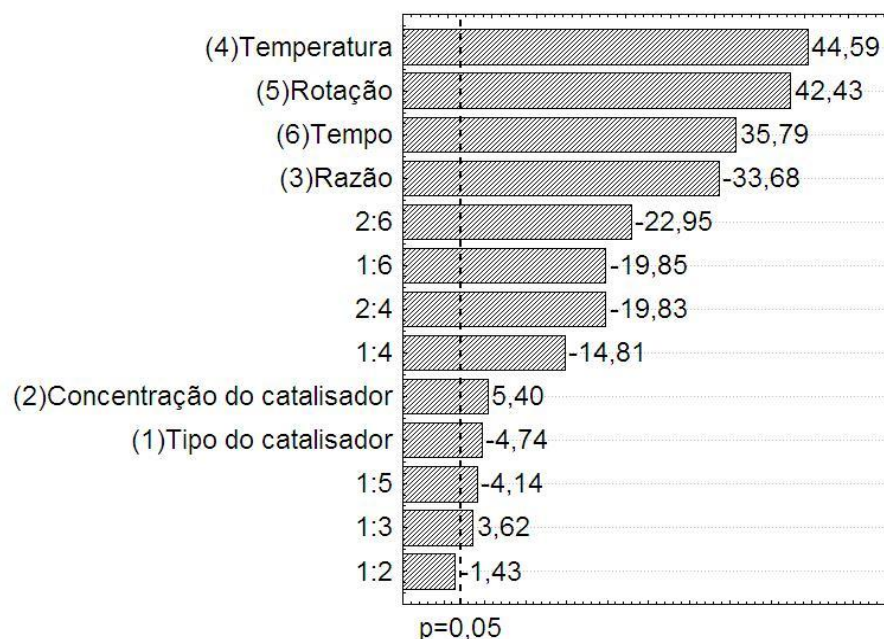


Figura 49. Gráfico de pareto resultante do planejamento fatorial fracionado na porcentagem de esterificação do óleo residual.

Analisando o gráfico de pareto observam-se as interações (2) e (6), (1) e (6), (2) e (4), (1) e (4) são significativas e negativas, o que indica que se conservadas as tendências individuais das variáveis principais em ordem de prioridade, resulta em uma diminuição do rendimento da reação de esterificação. Então, a partir desta análise estatística dos efeitos para aumentar o rendimento deve-se inverter a tendência das variáveis principais de menor significância que as interação das variáveis. Assim verificou-se que nas condições de temperatura alta, rotação alta, tempo alto, razão molar baixa óleo:álcool, com o catalisador H_2SO_4 na concentração baixa em relação a massa do óleo houve uma maior porcentagem de esterificação do óleo residual (Tabela 26).

Tabela 26. Valores escolhidos para esterificação do óleo residual.

Condição Otimizada	
Tipo de catalisador	H_2SO_4
Porcentagem do catalisador (m/m)	1%
Razão Molar (óleo:metanol)	1:1
Rotação (rpm)	170
Temperatura (°C)	60
Tempo (horas)	3

Das condições empregadas e, independente do ácido usado, na maioria dos casos foram obtidas porcentagens de esterificação acima de 80%, comprovando a eficiência deste ácido. Apesar de o ácido sulfúrico ser diprótico ele deve causar paralelamente a oxidação dos triglicerídeos gerando ácidos graxos, por isso não reduz a acidez proporcionalmente à quantidade de hidrogênios ionizáveis.

É possível reduzir os valores de acidez de óleos residuais, abaixo de 3 mg de KOH por grama de amostra, sendo possível realizar a segunda etapa alcalina resultando em uma catálise dupla^{64, 138, 139} (chamada de “two steps”).

5.9. Caracterização dos Biodieseis Produzidos por TGA, FTIR e Cromatografia

5.9.1. Análise Térmica (TGA e DTA)

Análise térmica é um termo que abrange um grupo de técnicas nas quais uma propriedade física ou química de uma substância, ou de seus produtos de reação, é monitorada em função do tempo ou temperatura, enquanto a temperatura da amostra, sob uma atmosfera específica, é submetida a uma programação controlada^{138, 140}.

A análise termogravimétrica (TGA) avalia as mudanças de massa em função da temperatura, devido à interação com a atmosfera, vaporização e decomposição. Já a análise térmica diferencial (DTA) é uma técnica na qual a diferença de temperatura entre uma substância e um material de referência é medida em função da temperatura enquanto a substância e o material de referência são submetidos a uma programação controlada de temperatura, sendo possível associar processos físicos e químicos envolvendo variação de energia.

Nas Figuras 50-52 estão apresentadas as curvas de TGA e DTA para o óleo e o biodiesel.

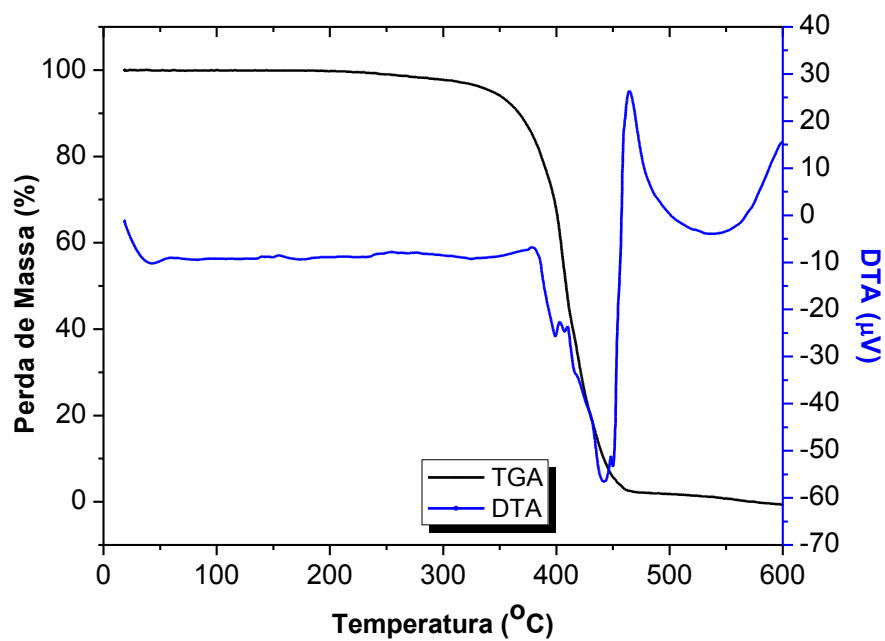


Figura 50. Gráfico da TGA e DTA para o óleo residual.

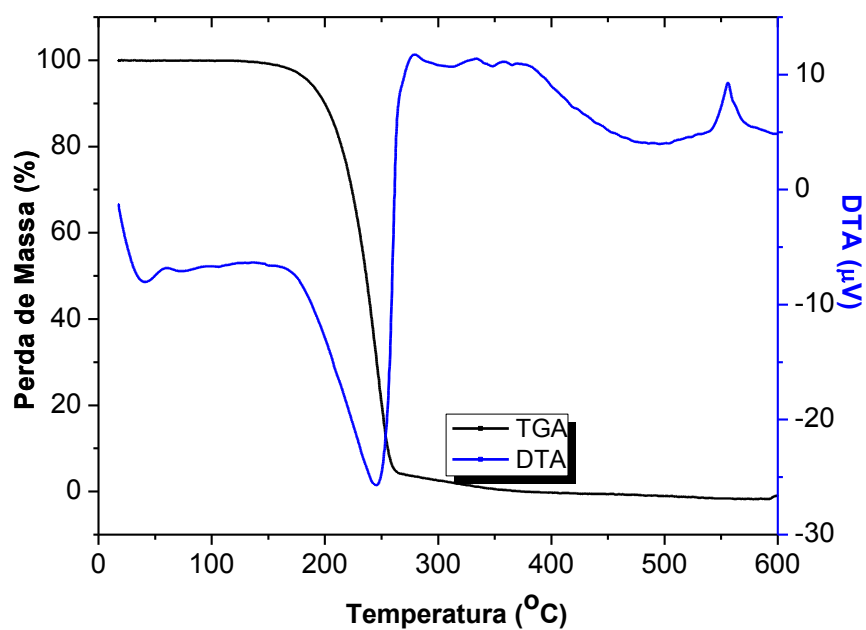


Figura 51. Gráfico da TGA e DTA para o biodiesel metílico.

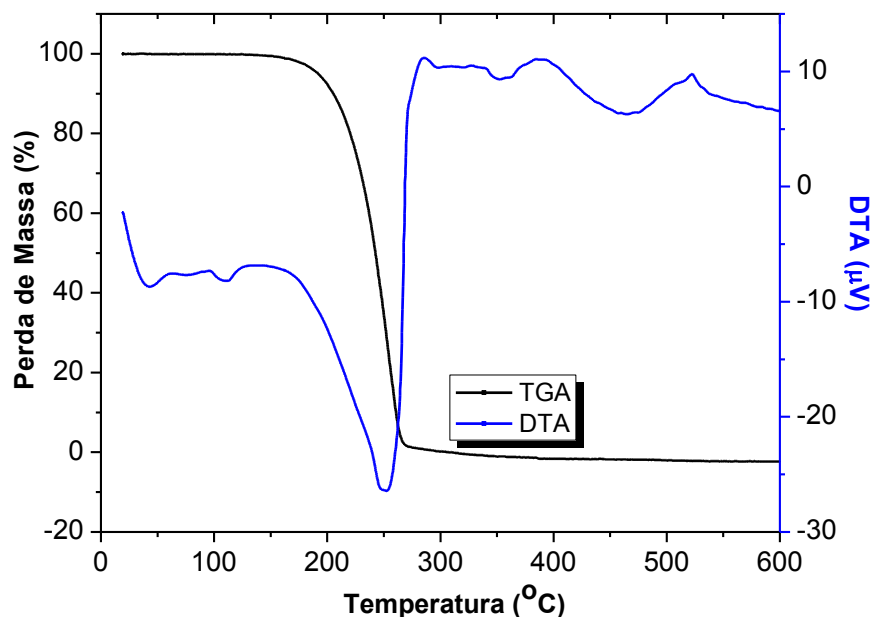


Figura 52. Gráfico da TGA e DTA para o biodiesel etílico.

As análises das curvas de TGA revelam o pico da decomposição do: óleo residual em 406 °C com perda de 54% de massa; do biodiesel metílico em 245 °C com perda de 31% de massa e do biodiesel etílico em 252 °C com perda de 30% de massa. Ambos os biodieseis tiveram perda total de massa abaixo de 400 °C, enquanto o óleo por ser constituído de moléculas maiores apresentou decomposição total acima dessa temperatura.

Nas Figuras 51 e 52 há a presença de picos endotérmicos na DTA nas temperaturas acima descritas para perda de massa. Isso pode indicar ocorrência de formação de compostos secundários na reação térmica do biodiesel antes dos 200°C, como a formação de peróxidos ou hidroperóxidos. Tais compostos podem conduzir à formação de ácidos e aldeídos, ou podem reagir com outra cadeia de ácido graxo formando dímeros e polímeros¹⁴¹. As transições exotérmicas são atribuídas ao processo de oxidação, no qual ocorrem os processos de iniciação, propagação e terminação do biodiesel. Inicialmente, ocorre a polimerização da cadeia de ésteres de ácidos graxos alquílicos com consequente formação da goma.

Logo, os picos endotérmicos demonstrados pela DTA, revelam os processos de volatilização dos componentes do biodiesel e a perda de compostos voláteis formados pelo processo de oxidação do biodiesel. A transição endotérmica está em função do

processo de absorção de energia devido à reestruturação das moléculas dos ésteres etílicos do biodiesel durante o processo de decomposição e as transições exotérmicas estão relacionadas com a decomposição da amostra registrada pela curva TGA do biodiesel e os picos exotérmicos expressam a combustão de polímeros de alto peso molecular durante o processo de análise ¹³⁰.

É importante salientar na curva DTA que as variações exotérmicas entre 300 e 600°C são acompanhadas de perda de massa visto pela curva da TGA. Em estudos ¹⁴² com o biodiesel etílico derivado de óleo de fritura usado analisado por termogravimetria, pôde-se observar que as curvas termoanalíticas apresentaram mais de uma transição, demonstrada pela curva DTA. Esta evidência foi atribuída à combustão de polímeros tanto de baixo peso molecular, como de alto peso molecular formados durante o processo de análise, nas transições exotérmicas entre 280 - 600 °C.

5.9.2. Espectroscopia do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) é uma técnica amplamente utilizada em análises qualitativas, síntese, e transformações orgânicas. Ela mede a transição entre estados vibracionais que ocorre quando uma molécula absorve energia na região do infravermelho do espectro eletromagnético. Os diferentes grupos funcionais e os seus tipos de ligações têm frequências e intensidades de absorção distintas no infravermelho, e por isso constitui hoje um importante recurso, em complemento a outras técnicas, para identificação e elucidação estrutural de uma substância orgânica, além da possibilidade de controle e acompanhamento de reações ¹⁴³.

O espectro na região do infravermelho médio, Figura 53, para o óleo e para os biodieseis foram semelhantes. Podem ser observadas as principais bandas de absorção: estiramento CH de alceno em 3008 cm^{-1} ; estiramento CH_2 de alceno em 2922 e 2853 cm^{-1} ; estiramento de carbonila C=O em 1743 cm^{-1} ; deformação angular de CH de alceno em 1462 cm^{-1} ; estiramento da ligação C-O de éster em 1160 cm^{-1} e deformação angular assimétrica de CH em 725 cm^{-1} , característico de cadeias longas de hidrocarbonetos $(\text{CH}_2)_n$. A ausência de uma absorção larga em 2500-3300 cm^{-1} indica que o biodiesel apresenta-se isento de umidade ¹⁴⁴.

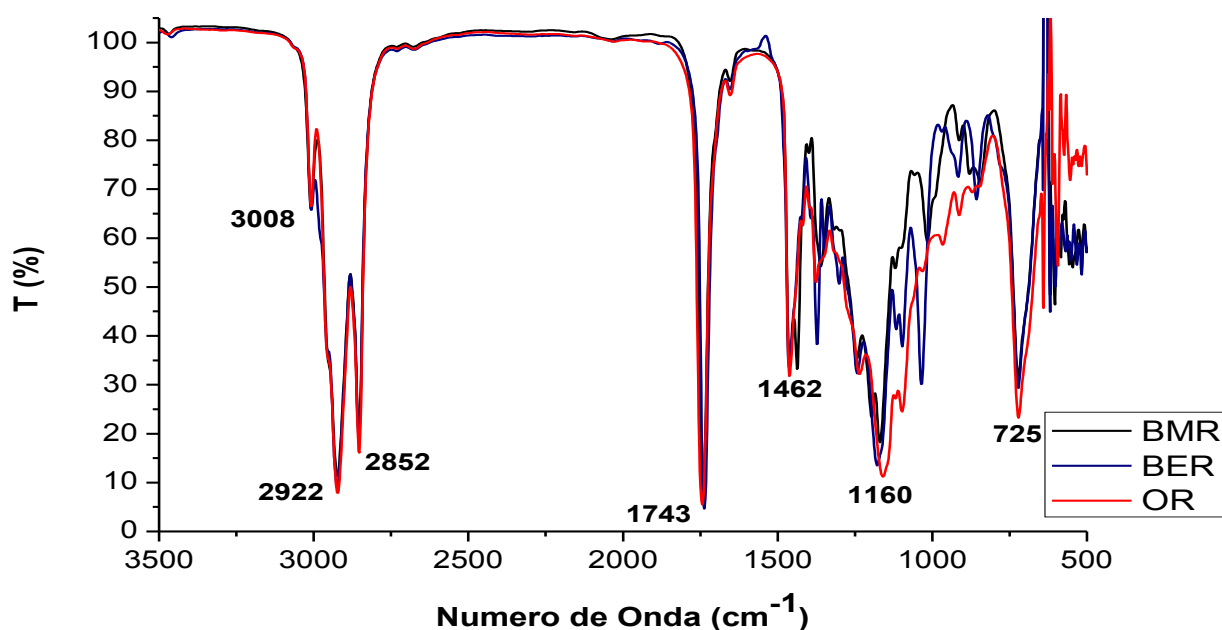


Figura 53. Espectro do FTIR para o óleo residual e os biodieseis.

Pode-se observar que ocorrem pequenos deslocamentos nas bandas se comparado óleo e biodiesel nas regiões de 1743 cm^{-1} (regiões de mais baixas frequências para ésteres) e 1160 cm^{-1} (próximo a 1150 , mais alta frequência para ésteres), referentes aos estiramentos da carbonila e da ligação C-O de éster, respectivamente.

5.9.3. Cromatografias

5.9.3.1. Cromatografia de Camada Delgada (CCD₁)

Para verificar qualitativamente a conversão dos triglicerídeos foi realizada a CCD₁, obtendo uma placa com sinais cromatográficos, Figura 54.

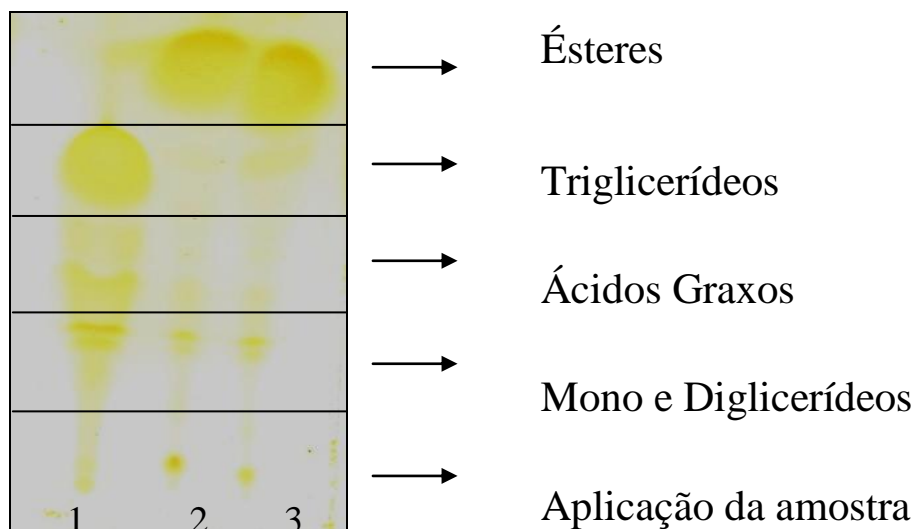


Figura 54. Cromatografia de camada delgada para o óleo (1), BMR (2) e BER (3).

Através da CCD₁ a partir do óleo residual pode-se observar um grande sinal cromatográfico referente aos triglicerídeos e sinais referentes à presença de mono e diglicerídeos^{36,124}. É nítida a conversão em ésteres de acordo com a posição da mancha. Observa-se que o biodiesel formado apresenta uma quantidade muito pequena de AGL, o que pode ser confirmada pelo baixo índice de acidez. Houve também uma redução dos sinais de mono e diglicerídeos que eram observados no óleo vegetal. De modo semelhante, há o desaparecimento do sinal cromatográfico referente aos AGL que não aparecem em nenhum dos casos, o que confirma a presença majoritária de ésteres.

5.9.3.2. Cromatografia Gasosa (CG)

A composição das amostras de biodiesel produzidas foi feita à partir da análise da cromatografia gasosa, através da comparação das áreas dos picos obtidos nos cromatogramas (Anexo 1 e 2). Após a injeção da amostra, a análise dos cromatogramas de cada padrão e correção dessas áreas para diferenças na resposta do detector aos diferentes tipos de compostos, a concentração do analito foi determinada pela razão da sua área (submetida a integração eletrônica) com a área total dos picos verificados.

De acordo com os dados apresentados na Tabela 27, pode-se observar uma conversão acima de 99% em biodiesel. O ácido graxo com o maior percentual, para ambos os biodieseis, foi o ácido linoléico (C18:2), o segundo foi o ácido oléico (C18:1) e o terceiro o ácido palmítico (C16:0). Estes valores se assemelham a composição dos

ácidos graxos do óleo de soja, que apresenta a composição detalhada na Tabela 28, o que reforça a origem do óleo residual vindo prioritariamente do óleo de soja.

Tabela 27. Composição percentual de ácidos graxos nas amostras de biodiesel.

NOMES DOS ÁCIDOS GRAXOS DE ORIGEM DOS ÉSTERES	ÁCIDOS GRAXOS	COMPOSIÇÃO MÉDIA (%)			
		BMR	Desvio BMR	BER	Desvio BER
Ácido Mirístico	C 14:0	0,2	0,2	0,2	0,1
Ácido Palmítico	C 16:0	12,8	0,4	12,9	0,2
Ácido Palmitoléico	C 16:1	1,1	0,1	1,1	0,1
Ácido Estearico	C 18:0	4,3	0,1	4,3	0,1
Ácido Oléico	C 18:1	28,9	0,2	29,0	0,1
Ácido Linoléico	C 18:2	46,5	0,4	46,9	0,3
Ácido Linolênico	C 18:3	4,8	0,3	4,6	0,4
Ácido Araquídico	C 20:0	0,3	0,1	0,3	0,2
Ácido Eicosenóico	C 20:1	0,4	0,1	0,4	0,1
Ácido Behênico	C 22:0	0,4	0,1	0,4	0,1
	C 22:1	0,1	0,1	0,0	0,1
	C 24:1	0,1	0,1	0,0	0,1

Tabela 28. Composição percentual de ácidos graxos para o óleo de soja ⁶⁸.

Ácido Graxo	Composição Percentual	
Ácido mirístico	C14:0	< 0,5
Ácido palmítico	C16:0	7,0 – 14,0
Ácido palmitoléico	C16:1	< 0,5
Ácido estearico	C18:0	1,4 – 5,5
Ácido oléico (ômega 9)	C18:1	19,0 – 30,0
Ácido linoléico (ômega 6)	C18:2	44,0 - 62,0
Ácido linolênico (ômega 3)	C18:3	4,0 – 11,0
Ácido araquídico	C20:0	< 1,0
Ácido eicosenóico	C20:1	< 1,0
Ácido behênico	C22:0	< 0,5

Ao observar a porcentagem referente ao palmitoléico (16:1) nos biodieseis, percebe-se um valor maior que o encontrado no óleo de soja. Essa valor maior refere-se a presença de traços de gordura animal, tanto de sebo bovino ou de gordura de frango, que apresentam uma composição maior que 1% desse éster. Estas impurezas passam para o óleo de soja durante as frituras ²⁴.

6. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

É possível a produção de biodiesel de óleo residual pela rota etílica e metílica através da catálise básica. Sendo que a produção de biodiesel etílico possui um rendimento um pouco menor em virtude da maior emulsificação e dificuldade de separação do biodiesel.

A caracterização físico-química dos óleos e dos biodieseis foi realizada e elas se enquadraram aos padrões da ANP, exceto a estabilidade oxidativa, o que mostra a necessidade da adição de um antioxidante.

Diante das observações experimentais e dos valores dos rendimentos foi possível concluir que, a umidade fora dos padrões e o índice de acidez elevado afetam o rendimento da reação. Quando os valores de índice de acidez são superiores a 3 mg de KOH g⁻¹ de amostra ocorre em maior extensão a reação de saponificação e a umidade contribui para um aumento de ácidos graxos livres, o que leva a uma diminuição do rendimento.

No processo de secagem mais eficiente foi utilizando o rota evaporador a 80 °C a 80 rpm com uso de pressão reduzida, uma vez que oferece os melhores resultados sem fazer com que haja degradação e contaminação por íons.

Foi possível através do estudo da densidade em diferentes temperaturas, determinar o algoritmo para correção da densidade com regressão linear significativa. O coeficiente de expansão térmica do biodiesel etílico e metílico foram $8,37 \times 10^{-4} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ e $8,35 \times 10^{-4} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$, respectivamente. Estes resultados revelam que é preciso utilizar algoritmos para correção da densidade do biodiesel para a temperatura de interesse afim de se calcular o volume real comercializado e evitar prejuízos financeiros no comércio desse bicomcombustível.

O estudo das variáveis da reação, através do planejamento fatorial, foi de fundamental importância para as reações de transesterificação e de esterificação, uma vez que cada tipo de alcólise sofre influências diferentes.

As variáveis estudadas foram: a temperatura, a rotação, o tempo de reação, o tipo de catalisador, a concentração de catalisador e a razão molar. O catalisador selecionado para ser utilizado na catálise homogênea alcalina foi o KOH, uma vez que o NaOH forma sabões pouco solúveis formando um sólido que dificulta a separação do biodiesel da glicerina.

Para a etanólise as variáveis que mais influenciaram foram a concentração de catalisador e o tempo de reação. Na metanólise, foi a temperatura e a concentração do catalisador, o que mostra que cada catálise ocorre por mecanismos diferentes e sofrem influências diversas de acordo com a natureza do álcool.

Com os dados do planejamento fatorial foi construída a curva de superfície (CCD₂) e foi determinada a condição de rendimento máximo para a reação de transesterificação etílica (~85%) e metílica (~95%) por catálise básica, respectivamente:

- Concentração do catalisador KOH: 1,70 e 1,67 (m/m);
- Razão molar (etanol:óleo): 7:1 e 7:1;
- Temperatura: 35 °C e 48 °C;
- Tempo de reação: 30 e 60 minutos;
- Rotação: 80 e 80 rpm.

Os biodieseis otimizados tiveram as propriedades físico-químicas analisadas enquadradas nas exigências da ANP, e podem ser utilizados nas adições a diesel.

Através do estudo do rendimento de reação, pode-se concluir que a utilização de metanol confere maiores vantagens a nível de processos industriais, pois seu rendimento aproxima-se de 100% e sofre menor influência do índice de acidez, enquanto o etanol por formar emulsões facilmente apresenta rendimentos menores, com máximo de 85%.

Para executar a catálise alcalina e tornar o processo viável são necessários valores de acidez do óleo residual abaixo de 3 mg de KOH g⁻¹ de amostra, sendo assim para óleos com valores elevados de acidez é necessário fazer o pré-tratamento com a catálise ácida, procedendo a esterificação.

O estudo da esterificação metílica mostrou que é possível a redução da acidez utilizando ácidos, sendo o mais eficiente o H₂SO₄ utilizando as seguintes condições:

- Concentração do catalisador: 1 (m/m);
- Razão molar (óleo:etanol): 1:1;
- Temperatura: 60 °C;
- Tempo de reação: 3 horas;
- Rotação: 170 rpm.

As análises térmicas, TGA, dos biodieseis revelaram que próximo de 250 °C o BMR sofre a perda de 31% de massa e o BER perde 30% de massa, e ambos têm a perda de massa antes de 400 °C. A análise da DTA revelou a presença de picos

endotérmicos e exotérmicos, sendo os primeiros responsáveis pela volatilização e o segundo refere-se a decomposição dos ésteres metílicos e etílicos.

O espectro do infravermelho confirmou a presença das bandas mais relevantes nos biodieseis com pequenos deslocamentos se comparados com o óleo: a de carbonila (C=O) a 1743 cm^{-1} e à 1160 cm^{-1} dos estiramentos da ligação C-O de éster.

Através da cromatografia de camada delgada pode-se qualificar a formação do 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 linoléico de 46,5 e 46,9%, respectivamente. O que mostra que a conversão está de acordo com a ANP que estabelece um teor mínimo de 96,5% de ésteres.

Este trabalho conseguiu com êxito a formação de biodiesel metílico e etílico do óleo residual de fritura, sua caracterização físico-química e a condição reacional otimizada para obtenção de rendimento ótimo. Todos os padrões avaliados se enquadraram nos padrões da ANP, desta forma este trabalho envolve a aplicação de um resíduo de baixo valor comercial e de alto grau de poluição ambiental para a produção de um biocombustível menos poluente que contribui para a minimização do efeito estufa e melhoria da qualidade do ar atmosférico.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Balat, M.; Balat, M., Political, economic and environmental impacts of biomass-based hydrogen. *International Journal of Hydrogen Energy* **2009**, 34, (9), 3589-3603.
2. Balat, M.; Balat, H., Progress in biodiesel processing. *Applied Energy* **2010**, 87, (6), 1815-1835.
3. Balat, M.; Balat, H., Recent trends in global production and utilization of bio-ethanol fuel. *Applied Energy* **2009**, 86, (11), 2273-2282.
4. Namasivayam, A. M.; Korakianitis, T.; Crookes, R. J.; Bob-Manuel, K. D. H.; Olsen, J., Biodiesel, emulsified biodiesel and dimethyl ether as pilot fuels for natural gas fuelled engines. *Applied Energy* **2010**, 87, (3), 769-778.
5. Ferrari, R. A.; Oliveira, V. S.; Scabio, A., Biodiesel de soja taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia. *Química Nova* **2005**, 28, (1), 19-23.
6. Pousa, G. P. A. G.; Santos, A. L. F.; Suarez, P. A. Z., History and policy of biodiesel in Brazil. *Energy Policy* **2007**, 35, (11), 5393-5398.
7. Lam, M. K.; Lee, K. T.; Mohamed, A. R., Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: A review. *Biotechnology Advances* **2010**, 28, 500-518.
8. Mobile, E., A report on energy trends, green house gas emissions and alternative energy. **2004**.
9. Key world energy statistic. *International Energy Agency* **2008**.
10. 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.
11. Altin, R.; Çetinkaya, S.; Yucesu, H. S., The potential of using vegetable oil fuels as fuel for diesel engines. *Energy Conversion and Management* **2001**, 42, (5), 529-538.
12. Dabdoub, M.; Bronzel, J.; Rampim, M., Biodiesel: visão crítica do status atual e perspectivas na academia e na indústria. *Química Nova* **2009**, 32, (3), 776-779.
13. Parente, E. J. S., *Biodiesel: uma aventura tecnológica num país engraçado*. Fortaleza, 2003; p 68p.
14. EPE – Empresa de Pesquisa Energética. *Análise de Conjuntura dos Biocombustíveis*.

- <http://www.epe.gov.br/Petroleo/Documents/Painel%20de%20Biocombust%20C3%ADveis%20E2%80%93%20Boletins%20de%20an%C3%A1lise%20de%20conjuntura/Jan%202009%20-%20Mar%202010.pdf> (23/03/11),
15. ANP – Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. [http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2010/fevereiro/ranp%204%20-%202010.xml?f=templates\\$fn=document-frame.htm\\$3.0\\$q=\\$x](http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2010/fevereiro/ranp%204%20-%202010.xml?f=templates$fn=document-frame.htm$3.0$q=$x) (03/04/11),
 16. Knothe, G.; Krahl, J.; Gerpen, J. V.; Ramos, L. P., *Manuel de Biodiesel*. Blucher ed.; 2006; Vol. 1.
 17. Óleos vegetais e biodiesel no Brasil. <http://www.biodieselbr.com/biodiesel/historia/oleos-vegetais-biodiesel-brasil.htm> (25 mar. 2010),
 18. 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.
 19. Ministério de Minas e Energia (MME). <http://www.mme.gov.br> (02/01/2010),
 20. 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.
 21. Abreu, F. R. et al. Utilization of metal complexes as catalysts in the transesterification of Brazilian vegetable oils with different alcohols. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2004**, 209, (1-2), 29-33.
 22. Cruz, R. S. P. et al. Biodiesel: uma nova realidade energética no Brasil. *Bahia Análise & Dados Salvador* **2006**, 16, (1), 97-106.
 23. Sharma, Y. C.; Singh, B.; Upadhyay, S. N., Advancements in development and characterization of biodiesel: A review. *Fuel* **2008**, 87, (12), 2355-2373.
 24. Krause, L. C. Desenvolvimento do Processo de Produção de Biodiesel de Origem Animal. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.
 25. Empresa de Pesquisa Energética. Informe à Imprensa: resultados preliminares – BEM 2010. http://www.epe.gov.br/imprensa/PressReleases/20100429_1.pdf (02/04/2011),
 26. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. www.anp.gov.br (25/03/2011),

-
27. Abiove - Associação Brasileira das Indústrias De Óleos Vegetais. Seminário Biodiesel No Rio Grande Do Sul. . In *In: Seminário Biodiesel no Rio Grande Do Sul. Refap. Anais.* , Canoas, 2005; Vol. 1, pp 1-12.
28. Lang, X. D. et al. Preparation and characterization of bio-diesel from various bio-oils. *Bioresource Technology* **2001**, 80, 53-62.
29. Rathmann, R.; Szklo, A.; Schaeffer, R., Land use competition for production of food and liquid biofuels: An analysis of the arguments in the current debate. *Renewable Energy* **2010**, 35, (1), 14-22.
30. ANP Resolução nº 41 de novembro de 2004. <http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll?f=templates&fn=default.htm&vid=anp:10.1048/enu> (19/03/11),
31. Ma, F.; Hanna, M. A., Biodiesel production: a review. *Bioresource Technology* **1999**, 70, (1), 1-15.
32. Fukuda, H.; Kondo, A.; Noda, H., Biodiesel fuel production by transesterification of oils. *Journal of Bioscience and Bioengineering* **2001**, 92, (5), 405-416.
33. Schumacher, L. G.; Gerpen, J. V.; Adams, B.; Cutler, J. C., Biodiesel Fuels. In *Encyclopedia of Energy*, Elsevier: New York, **2004**; pp 151-162.
34. Wust, E. Estudo da viabilidade técnico-científica da produção de biodiesel a partir de resíduos gordurosos. . Mestrado, Centro de Ciências Tecnológicas, da Universidade Regional de Blumenau - FURB, Blumenau, **2004**.
35. Saad, E. B. Etanolise do óleo de milho empregando catalisadores alcalinos e enzimáticos. Mestrado, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, **2005**.
36. Portela, F. M. Efeito da catálise ácida e alcalina na produção e propriedades físico-químicas do biodiesel metílico de pinhão-mansão. Mestrado, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, **2011**.
37. Biodiesel, *O Biodiesel*. 13 ed.; Jul. 2006: Curitiba, 2006.
38. Embrapa Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. <http://www.embrapa.br/> (19/11),
39. Castro, B. C. S. Otimização das Condições da Reação de Transesterificação e Caracterização dos Rejeitos dos Óleos de Fritura e de Peixe para Obtenção de Biodiesel. Dissertação, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, **2009**.

-
40. ANP Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Boletim mensal de biodiesel.
<http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll?f=templates&fn=default.htm&vid=anp:10.1048/enu> (19/02/11),
41. ABIOVE. Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais
http://www.abiove.com.br/capacidade_br.html (01/06/11),
42. O Biodiesel. www.biodieselbr.com/biodiesel/brasil (05/07/2011),
43. Costa Neto, P. R.; Rossi, R. F. S., Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras. *Química Nova* **2000**, 23, (4), 531-534.
44. Cvengros, J. J.; Cvengrosová, Z., Used frying oils and fats and their utilization in the production of methyl esters of higher fatty acids. *Biomass and Bioenergy* **2004**, 27, (2), 173-181.
45. Mendonça, e. a. Alterações físico-químicas em óleos de soja submetidos ao processo de fritura em unidades de produção de refeição no Distrito Federal. *Periodical* [Online], 2008, p. 115-122. <http://www.fepecs.edu.br/revista/Vol19_2art04.pdf>. (09/10/2010)
46. Silva, L. Estudos de óleo residuais oriundos de processo de fritura e qualificação desses para obtenção de monoésteres (biodiesel). Dissertação, Universidade Federal de Alagoas, Maceio, AL, 2008.
47. Cavalcante, K. S. B.; Penha, M. N. C.; Mendonça, K. K. M.; Louzeiro, H. C.; Vasconcelos, A. C. S.; Maciel, A. P.; de Souza, A. G.; Silva, F. C., Optimization of transesterification of castor oil with ethanol using a central composite rotatable design (CCRD). *Fuel* **2010**, 89, (5), 1172-1176.
48. Barcza, M. V. Transesterificação: Biodiesel.
<http://www.dequi.eel.usp.br/~barcza/ProcessoDeObtencao-BioDiesel.pdf> (15/01/2009),
49. Costa, M. C. et al. High pressure solid-liquid equilibria of fatty acids. *Fluid Phase Equilibria* **2007**, 253, (2), 118-123.
50. Encinar, J. M.; Sánchez, N.; Martínez, G.; García, L., Study of biodiesel production from animal fats with high free fatty acid content. *Bioresource Technology* **2011**, 102, (23), 10907-10914.

-
51. Meher, L. C.; Vidya-Sagar, D.; Naik, S. N., Technical aspects of biodiesel production by transesterification--a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2006**, 10, (3), 248-268.
52. Srivastava, A.; Prasad, R., Triglycerides-based diesel fuels. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2000**, 4, (2), 111-133.
53. Demirbas, Ö.; Karadag, A.; Alkan, M.; Dogan, M., Removal of copper ions from aqueous solutions by hazelnut shell. *Journal of Hazardous Materials* **2008**, 153, (1-2), 677-684.
54. Encinar, J. M.; González, J. F.; Rodríguez-Reinares, A., Ethanolysis of used frying oil. Biodiesel preparation and characterization. *Fuel Processing Technology* **2007**, 88, (5), 513-522.
55. Suarez, P. A. Z.; Santos, A. L. F.; Rodrigues, J. P.; Alves, M. B., Biocombustíveis a partir de óleos e gorduras: desafios tecnológicos para viabilizá-los. *Química Nova* **2009**, 32, 768-775.
56. Suarez, P. A. Z. M., S. M. P.; Meneghetti, M. R.; Wolf, C. R., Transformação de Triglicerídeos em Combustíveis, Materiais Poliméricos e Insumos Químicos: Algumas Aplicações da Catálise Na Oleoquímica. *Quim. Nova*. **2007**, 30, (3), 667-676.
57. Berrios, M.; Siles, J.; Martín, M. A.; Martín, A., A kinetic study of the esterification of free fatty acids (FFA) in sunflower oil. *Fuel* **2007**, 86, (15), 2383-2388.
58. Singh, S. P.; Singh, D., Biodiesel production through the use of different sources and characterization of oils and their esters as the substitute of diesel: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2011**, 14, (1), 200-216.
59. Demirbas, A., Biodiesel from waste cooking oil via base-catalytic and supercritical methanol transesterification. *Energy Conversion and Management* **2009**, 50, (4), 923-927.
60. Leung, D. Y. C.; Wu, X.; Leung, M. K. H., A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. *Applied Energy* **2010**, In Press, Corrected Proof.
61. Xue, F.; Zhang, X.; Luo, H.; Tan, T., A new method for preparing raw material for biodiesel production. *Process Biochemistry* **2006**, 41, (7), 1699-1702.
62. McNeff, C. V.; McNeff, L. C.; Yan, B.; Nowlan, D. T.; Rasmussen, M.; Gyberg, A. E.; Krohn, B. J.; Fedie, R. L.; Hoyer, T. R., A continuous catalytic system for biodiesel production. *Applied Catalysis A: General* **2008**, 343, (1-2), 39-48.

-
63. Kegl, B., Effects of biodiesel on emissions of a bus diesel engine. *Bioresource Technology* **2008**, 99, (4), 863-873.
64. Enweremadu, C. C.; Mbarawa, M. M., Technical aspects of production and analysis of biodiesel from used cooking oil--A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2009**, 13, (9), 2205-2224.
65. Arruda, P. V.; Rodrigues, R. C. L. B.; Felipe, M. G. A., Glicerol: um subproduto com grande capacidade industrial e metabólica. *Analytica* **2007**, 26, 56-59.
66. Clayden, J. G., N.; Warren, S.; Wothers, P., *Organic Chemistry*, Oxford university press. New York, 2001.
67. Vicente, G.; Martínez, M.; Aracil, J., Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems. *Bioresource Technology* **2004**, 92, (3), 297-305.
68. Queiroz, D. S. Transesterificação de triacilglicerol de óleos de milho e de soja: análise quimiométrica do processo e propriedades físico-químicas essenciais do produto, para uso como biodiesel. Doutorado, Programa Multi-institucional de Doutorado em Química da UFG / UFMS / UFU, Uberlândia, **2011**.
69. Lôbo, I. P. F., S. L. C.; Cruz, R. S. , Biodiesel: Parâmetros de Qualidade e Métodos Analíticos. *Química Nova* **2009**, 32, 1596-1608.
70. Keskin, A.; Guru, M.; Altiparmak, D.; Aydin, K., Using of cotton oil soapstock biodiesel-diesel fuel blends as an alternative diesel fuel. *Renewable Energy* **2008**, 33, (4), 553-557.
71. Naz, S.; Sheikh, H.; Siddiqi, R.; Asad Sayeed, S., Oxidative stability of olive, corn and soybean oil under different conditions. *Food Chemistry* **2004**, 88, (2), 253-259.
72. Canakci, M.; Gerpen, J. V., Biodiesel production from oils and fats with high free fatty acids. *ASABE* **2001**, 44, (6), 1429-1436.
73. Gerpen, J. V., Biodiesel processing and production. *Fuel Processing Technology* **2005**, 86, (10), 1097-1107.
74. Tremiliosi, G. Estudo comparativo de catalisadores ácidos para a produção de biodiesel Mestrado, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.
75. Berchmans, H. J.; Hirata, S., Biodiesel production from crude *Jatropha curcas* L. seed oil with a high content of free fatty acids. *Bioresource Technology* **2008**, 99, (6), 1716-1721.

-
76. Kumar Tiwari, A.; Kumar, A.; Raheman, H., Biodiesel production from jatropha oil (*Jatropha curcas*) with high free fatty acids: An optimized process. *Biomass and Bioenergy* **2007**, 31, (8), 569-575.
77. Kulkarni, M. G.; Dalai, A. K., Waste Cooking Oil An Economical Source for Biodiesel: A Review. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2006**, 45, 2901-2913.
78. Christoff, P. Produção de biodiesel a partir do óleo residual de fritura comercial. . Mestrado, Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento - LACTEC, Guaratuba, **2006**.
79. Geris, R., Biodiesel de soja: Reação de transesterificação para aulas práticas de química orgânica. . *Química Nova* **2007**, 30, (5), 1369-1373.
80. 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.
81. Zlatić J, P., The production of biodiesel from waste frying oils: A comparison of different purification steps. *Fuel* **2008**, 87, (17-18), 3522-3528.
82. Charoenchaitrakool, M.; Thienmethangkoon, J., Statistical optimization for biodiesel production from waste frying oil through two-step catalyzed process. *Fuel Processing Technology* **2011**, 92, (1), 112-118.
83. Mendes, J. S.; Silva, J. S.; Ferreira, A. L. O.; Silva, G. F.; Rita Maria de Brito Alves, C. A. O. d. N.; Evaristo Chalbaud Biscaia, Jr., Simulation of Process Interesterification in Fluidized Bed Bioreactor for Production of Biodiesel. In *Computer Aided Chemical Engineering*, Elsevier: 2009; Vol. Volume 27, pp 1803-1808.
84. Canakci, M.; Ozsezen, A. N.; Arcaklioglu, E.; Erdil, A., Prediction of performance and exhaust emissions of a diesel engine fueled with biodiesel produced from waste frying palm oil. *Expert Systems with Applications* **2009**, 36, (5), 9268-9280.
85. Berrios, M. et al. Study of esterification and transesterification in biodiesel production from used frying oils in a closed system. *Chemical Engineering Journal* **2010**, 160, (2), 473-479.
86. Araujo, V. K. W. S.; Hamacher, S.; Scavarda, L. F., Economic assessment of biodiesel production from waste frying oils. *Bioresource Technology* **2010**, 101, (12), 4415-4422.

-
87. Schwab, A. W.; Bagby, M. O.; Freedman, B., Preparation and properties of diesel fuels from vegetable oils. *Fuel* **1987**, 66, (10), 1372-1378.
88. Castellaneli, C. Análise Ambiental e Econômica do Biodiesel Obtido Através do Óleo de Fritura Usado em Praças de Pedágio *Periodical* [Online], 2007, p. 1-15.
89. Schuchardt, U.; Sercheli, R.; Vargas, R. M., Transesterification of Vegetable Oils: a Review. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **1998**, 9, (1), 199-210.
90. Encinar, J. M.; González, J. F.; Rodríguez-Reinares, A., Biodiesel from used frying oil. Variables affecting the yields and characteristics of the biodiesel. . *Ind.Eng. Chem. Res.* **2005**, 44, 5491-5496.
91. Felizardo, P.; Neiva Correia, M. J.; Raposo, I.; Mendes, J. F.; Berkemeier, R.; Bordado, J. M., Production of biodiesel from waste frying oils. *Waste Management* **2006**, 26, (5), 487-494.
92. Zheng, S.; Kates, M.; Dubã, M. A.; McLean, D. D., Acid-catalyzed production of biodiesel from waste frying oil. *Biomass and Bioenergy* **2006**, 30, (3), 267-272.
93. Wang, Y.; Ou, P. L. S.; Zhang, Z., Preparation of biodiesel from waste cooking oil via two-step catalyzed process. *Energy Conversion and Management* **2007**, 48, (1), 184-188.
94. Santos, T. M. B.; al, e., Estudo do processo de transesterificação alcalina dos óleos de soja residual e refinado visando à obtenção de biodiesel. . In *Anais 4 Congresso brasileiro de plantas oleaginosas, óleos, gorduras e biodiesel*, Varginha, 2007.
95. Völz, M. D. A.; al, e., Estudo da esterificação ácida de óleos e gorduras de alta acidez para a produção de biodiesel. In *Anais 4 Congresso brasileiro de plantas oleaginosas, óleos, gorduras e biodiesel*, Varginha, **2007**.
96. Cunha, M. S. Caracterização do biodiesel de sebo bovino utilizando rotas metílicas e etílicas. Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, **2008**.
97. Lima, D. R. Produção de ésteres etílicos (biodiesel) a partir da transesterificação básica de óleo residual. . Mestrado, Universidade de Campinas, Campinas, **2008**.
98. Morandim, A. A.; al, e., Estudo comparativo da produção de biodiesel proveniente do óleo de fritura e do óleo de soja. In *Anais 5 Congresso brasileiro de plantas oleaginosas, óleos, gorduras e biodiesel*, Varginha, 2008.

99. Meng, x.; Chen, G.; Wang, Y., Biodiesel production from waste cooking oil via alkali catalyst and its engine test. *Fuel Processing Technology* **2008**, 89, 851-857.
100. Tomasevic, A. V.; Siler-Marinkovic, S. S., Methanolysis of used frying oil. *Fuel Processing Technology* **2003**, 81, 1-6.
101. Phan, A. N.; Phan, T. M., Biodiesel production from waste cooking oils. *Fuel* **2008**, 87, (17-18), 3490-3496.
102. Bautista, L. F.; Vicente, G.; Rodríguez, R.; Pacheco, M., Optimisation of FAME production from waste cooking oil for biodiesel use. *Biomass and Bioenergy* **2009**, 33, (5), 862-872.
103. 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.
104. Candeia, R. A. et al. Influence of soybean biodiesel content on basic properties of biodiesel-diesel blends. *Fuel* **2009**, 88, (4), 738-743.
105. Demirbas, A., Progress and recent trends in biodiesel fuels. *Energy Conversion and Management* **2009**, 50, (1), 14-34.
106. Stamenkovic, O. S. et al. The effect of agitation intensity on alkali-catalyzed methanolysis of sunflower oil. *Bioresource Technology* **2007**, 98, (14), 2688-2699.
107. Lôbo, I.; Cruz, R. Otimização da esterificação etílica dos ácidos graxos livres presentes no óleo de dendê.
<<http://www.biodiesel.gov.br/docs/congresso2007/producao/41.pdf>> (09/09/2011),
108. Zhang, L. et al. A Brønsted acidic ionic liquid as an efficient and environmentally benign catalyst for biodiesel synthesis from free fatty acids and alcohols. *Bioresource Technology* **2009**, 100, (19), 4368-4373.
109. Predojevic, Z. J., The production of biodiesel from waste frying oils: A comparison of different purification steps. *Fuel* **2008**, 87, (17-18), 3522-3528.
110. Knothe, G., Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters. *Fuel Processing Technology* **2005**, 86, (10), 1059-1070.
111. Souza, C. A. Sistemas catalíticos na produção de biodiesel por meio de óleo residual. *Periodical* [Online], 2006.
<http://www.proceedings.scielo.br/pdf/agrener/n6v2/110.pdf> (accessed 25/06/2011).
112. Zhang, J.; Chen, S.; Yang, R.; Yan, Y., Biodiesel production from vegetable oil using heterogenous acid and alkali catalyst. *Fuel* **2010**, 89, (10), 2939-2944.

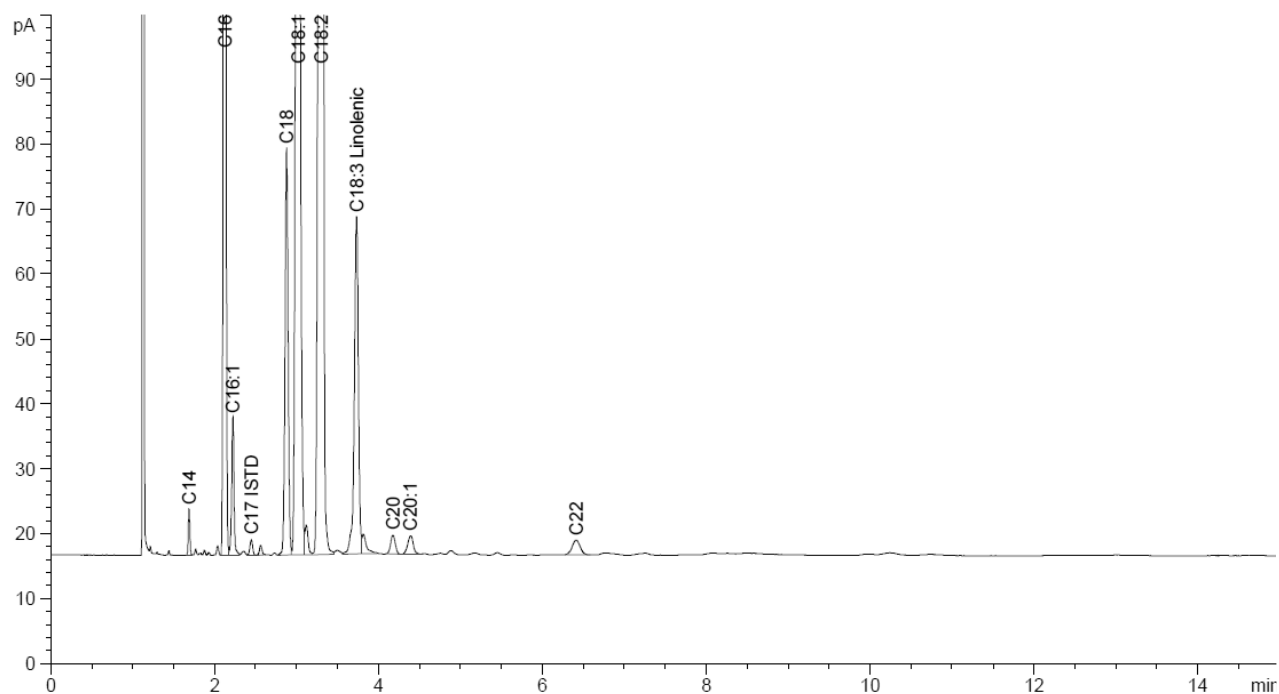
-
113. Barros, A. A. C.; Wust, E.; Meier, H. F., Estudo da viabilidade técnico-científica da produção de biodiesel a partir de resíduos gordurosos. *Eng. sanit. ambient* **2008**, 13, (3), 255-262.
114. Pereira, E. e. a. Desenvolvimento de processos de produção de biodiesel a partir de resíduos de óleos vegetais.
http://www.pucrs.br/edipucrs/XSalaoIC/Outros/Quimica_industrial/71313-jose_evan_dro_saraiva_pereira.pdf (10/08/2011),
115. Kutkoski, R. e. a., Otimização da Catálise Homogênea para Produção de Biodiesel. In *Anais eletrônicos VI Encontro de Química da Região Sul*, 2008.
116. Barros Neto, B.; Scarminio, I. S.; Bruns, R. E., *Planejamento e Otimização de Experimentos*. 2a ed. Editora Unicamp: Campinas, 1996; p 60-131.
117. Teófilo, R. F.; Ferreira, M. r. M. C., Quimiometria II: planilhas eletrônicas para cálculos de planejamentos experimentais, um tutorial. *Química Nova* **2006**, 29, 338-350.
118. Honorato, F. A. e. a., Transferência de calibração em métodos multivariados. *Quím. Nova* **2007**, 30, (5), 1301-1312.
119. Felizardo, P.; Baptista, P.; Menezes, J. C.; Correia, M. J. N., Multivariate near infrared spectroscopy models for predicting methanol and water content in biodiesel. *Analytica Chimica Acta* **2007**, 595, (1-2), 107-113.
120. Yoon, S. H. P., S. H.; Lee, C. S., Experimental Investigation on the Fuel Properties of Biodiesel and Its Blends at Various Temperatures. *Energy & Fuels* **2008**, 22, 652-656.
121. Joshi, R. M.; Pegg, M. J., Flow properties of biodiesel fuel blends at low temperatures. *Fuel* **2007**, 86, (1-2), 143-151.
122. AOCS American Oil Chemists Society. <http://www.aocs.org/> (19/11),
123. ASTM American Society for Testing and Materials
<http://www.astm.org/ABOUT/overview.html> (18/11),
124. Rodrigues, H. S. Obtenção de Ésteres Etílicos e Metílicos, por reações de transesterificação, a partir do óleo da palmeira Latino Americana Macaúba – *Acrocomia Aculeata*. Tese de Doutorado, Ribeirão Preto 2007.
125. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. portal.anvisa.gov.br/ (25/08),
126. Georgogianni, K. G. et al. Conventional and in situ transesterification of sunflower seed oil for the production of biodiesel. *Fuel Processing Technology* **2008**, 89, (5), 503-509.

-
127. Abstracts. *Fuel and Energy Abstracts* **2007**, 48, (3), 146-223.
128. Das, L. M.; Bora, D. K.; Pradhan, S.; Naik, M. K.; Naik, S. N., Long-term storage stability of biodiesel produced from Karanja oil. *Fuel* **2009**, 88, (11), 2315-2318.
129. Jain, S.; Sharma, M. P., Stability of biodiesel and its blends: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2010**, 14, (2), 667-678.
130. Dantas, M. B. et al. Evaluation of the oxidative stability of corn biodiesel. *Fuel* **2011**, 90 773-778.
131. Atadashi, I. M.; Aroua, M. K.; Aziz, A. A., High quality biodiesel and its diesel engine application: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 14, (7), 1999-2008.
132. Van Kasteren, J. M. N.; Nisworo, A. P., A process model to estimate the cost of industrial scale biodiesel production from waste cooking oil by supercritical transesterification. *Resources, Conservation and Recycling* **2007**, 50, (4), 442-458.
133. Tan, K. T.; Lee, K. T.; Mohamed, A. R., Effects of free fatty acids, water content and co-solvent on biodiesel production by supercritical methanol reaction. *The Journal of Supercritical Fluids* **2010**, 53, (1-3), 88-91.
134. Dzida, M.; Prusakiewicz, P., The effect of temperature and pressure on the physicochemical properties of petroleum diesel oil and biodiesel fuel. *Fuel* **2008**, 87, (10-11), 1941-1948.
135. Rodríguez-Antón, L. M.; Aparicio, C.; Guignon, B.; Sanz, P. D., Volumetric properties at high pressure of waste oil methyl ester compared with diesel oil. *Fuel* **2008**, 87, (10-11), 1934-1940.
136. Massart, D. L. V., B. G. M.; Buydens, L. M. C.; Jong, S.; Lewi, P. J.; Smeyers-Berbeke, J., *Handbook of chemometrics and qualimetrics: Part A*. Amsterdam, 1998; Vol. v. 20A.
137. Ramadhas, A. S.; Jayaraj, S.; Muraleedharan, C., Biodiesel production from high FFA rubber seed oil. *Fuel* **2005**, 84, (4), 335-340.
138. Çayli, G.; Kusefoglu, S., Increased yields in biodiesel production from used cooking oils by a two step process: Comparison with one step process by using TGA. *Fuel Processing Technology* **2008**, 89, (2), 118-122.

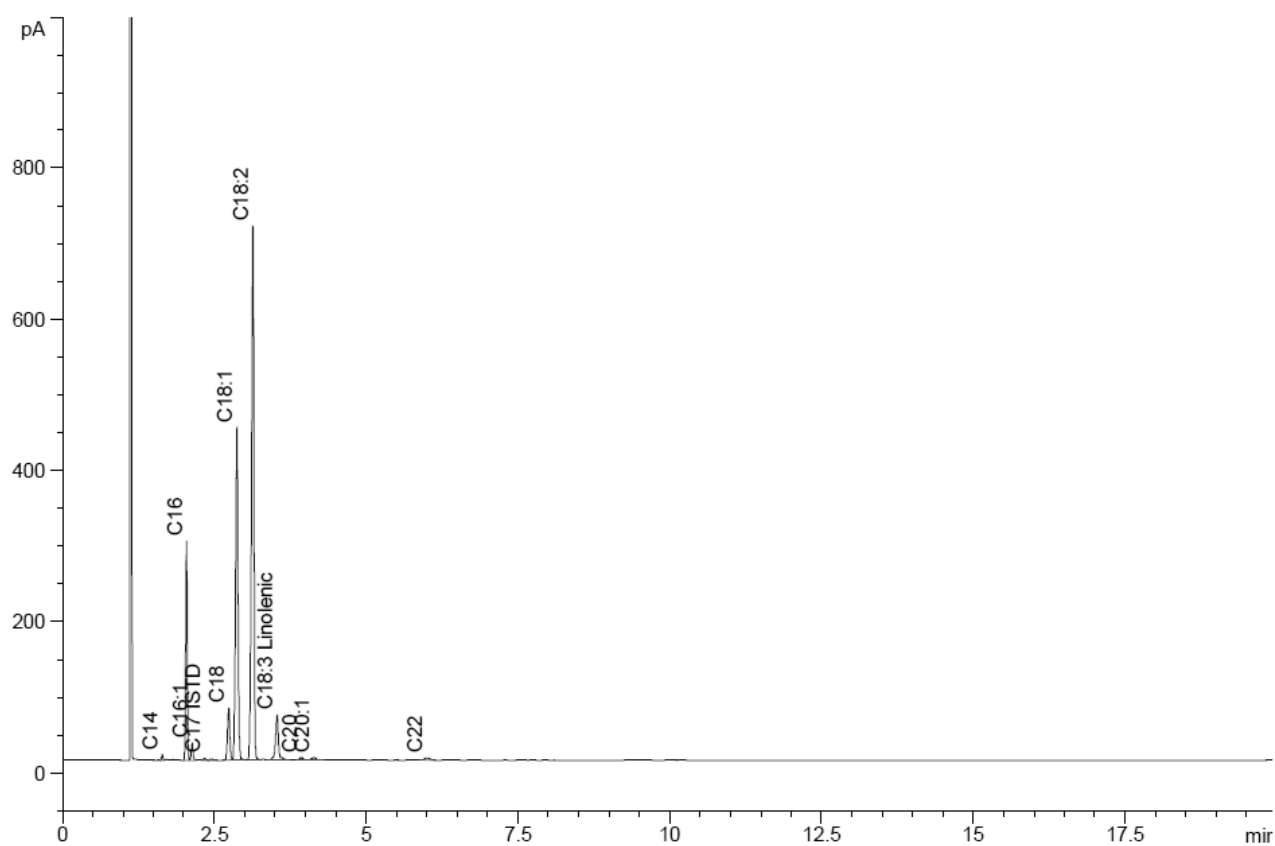
-
139. Liao, X.; Zhu, Y.; Wang, S.-G.; Li, Y., Producing triacetyl glycerol with glycerol by two steps: Esterification and acetylation. *Fuel Processing Technology* **2009**, 90, (7-8), 988-993.
140. Albuquerque, G. A. Obtenção e caracterização Físico-Química do Biodiesel de Canola. Dissertação de mestrado, João Pessoa - PB, **2006**.
141. Candeia, R. A. R. et al. Acompanhamento da estabilidade oxidativa do biodiesel através da calorimetria exploratória diferencial pressturizada (PDSC) durante o processo de estocagem. **2007**.
<http://www.biodiesel.gov.br/docs/congresso2007/armazenamento/8.pdf> (10/07/2011),
142. Rosenhaim, R. “Avaliação das Propriedades Fluído-dinâmicas e Estudo Cinético por Calorimetria Exploratória Diferencial Pressurizada(PDSC) de Biodiesel Etílico Derivado de Óleo de Fritura Usado”. Tese de Doutorado, João Pessoa - PB, **2009**.
143. Silverstain, R. M. W., F.X., *Identificação espectrométrica dos compostos orgânicos*. 6 ed.; LTC: Rio de Janeiro - RJ, **2000**.
144. Qiu, F.; Li, Y.; Yang, D.; Li, X.; Sun, P., Biodiesel production from mixed soybean oil and rapeseed oil. *Applied Energy* **2011**, 88, (6), 2050-2055.

ANEXOS

1) Cromatograma do biodiesel etílico de óleo residual



2) Cromatograma do biodiesel metílico de óleo residual



ANEXOS

3) Cálculo da razão molar óleo:álcool

A fonte do óleo residual utilizada neste trabalho tem origem no óleo de soja, o que pode ser comprovado pela composição semelhante dos ésteres obtidos (Tabela 27) com os ácidos graxos presentes no óleo de soja refinado. Sendo assim, é possível considerar a composição do óleo de soja para o cálculo da razão molar, uma vez que a variação de composição é pequena.

Considerando a composição de um óleo de soja, de acordo com a Tabela I ⁵⁸ abaixo pode-se calcular a contribuição para a massa de cada ácido graxo.

Tabela I. Composição do Óleo de Soja Refinado ⁵⁸.

	Massa Molar	Composição Centesimal	Contribuição em Massa
C12:0	200,32	0,002	0,40
C20:0	312,53	0,009	2,81
C16:0	256,42	0,098	25,13
C16:1	254,42	0,004	1,02
C 18:0	284,48	0,024	6,83
C 18:1	282,46	0,289	81,63
C 18:2	280,46	0,507	142,19
C 18:3	278,46	0,065	18,10
C14:0	228,37	0,001	0,23
TOTAL		0,999	278,34

Considerando que na estrutura do triglicerídeo tem-se a junção de 3 ácidos graxos menos o átomo de hidrogênio e o a estrutura do glicerol menos três hidroxilas, igual a C_3H_5 , temos que a massa média do triglicerídeo é igual a :

$$\text{Massa TG} = 3 \times 278,34 - 3 + 41 = \mathbf{873,02 \text{ g/mol}}$$

Logo considerando a massa utilizada 100 g de OR de e razão molar de 1 mol de TG para 7 mols de álcool, temos o cálculo da massa de álcool, utilizando regra de 3, que deve ser utilizada em cada caso:

∴ Para o metanol, massa molar igual a 32 g/mol;

$$\begin{array}{rcl} 873 \text{ g de TG} & \text{-----} & 7 \times 32 \text{ g de metanol} \\ 100 \text{ g de OR} & \text{-----} & Y \text{ g de metanol} \end{array}$$

Portanto é necessário adicionar **Y = 25,66 g** de metanol.

∴ Para o etanol, massa molar igual a 46 g/mol;

$$\begin{array}{rcl} 873 \text{ g de TG} & \text{-----} & 7 \times 46 \text{ g de metanol} \\ 100 \text{ g de OR} & \text{-----} & Y \text{ g de metanol} \end{array}$$

Portanto é necessário adicionar **Y = 36,88 g** de etanol.

Para os cálculos das razões molares deste trabalho, foi utilizada a relação abaixo, que veio das relações de massa mostradas acima.

$\frac{m \text{ (em gramas do OR)} \times n \text{ (n}^\circ \text{ de mols do álcool)} \times M \text{ (massa molar do álcool)}}{873 \text{ g de TG}}$
