UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS – UFAL
UNIDADE ACADÊMICA CENTRO DE TECNOLOGIA – UACTEC
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA – PPGEQ
MESTRADO

ESTUDOS DE ÓLEOS RESIDUAIS ORIUNDOS DE PROCESSO DE FRITURA E QUALIFICAÇÃO DESSES PARA OBTENÇÃO DE MONOÉSTERES (BIODIESEL)

por

LAELSON DE LIRA SILVA

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Alagoas
para obtenção do grau de mestre.

Maceió - Alagoas Julho, 2008

ESTUDOS DE ÓLEOS RESIDUAIS ORIUNDOS DE PROCESSO DE FRITURA E QUALIFICAÇÃO DESSES PARA OBTENÇÃO DE MONOÉSTERES (BIODIESEL)

LAELSON DE LIRA SILVA

DISSERTAÇÃO APRESENTADA AO CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA COMO PARTE DOS REQUISITOS PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM ENGENHARIA QUÍMICA.

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO:	DESENVOLVIMENTO E PESQUISA DE PROCESSOS REGIONAIS
LINHA DE PESQUISA:	II. SISTEMAS ENERGÉTICOS E O MEIO AMBIENTE
ORIENTADOR:	PROF. DR. MARIO ROBERTO MENEGHETTI
CO-ORIENTADOR:	PROF. DR. SIMONI M. PLENTZ MENEGHETTI

MACEIÓ – AL
2008

Catalogação na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico
Bibliotecária Responsável: Helena Cristina Pimentel do Vale

S586e Silva, Laelson de Lira.
Estudo de óleos residuais oriundos de processo de fritura e qualificação desses para obtenção de monoésteres (Biodiesel) / Laelson de Lira Silva. – Maceió, 2008.
52 f. : il., tabs., grafs.

Orientador: Mario Roberto Meneghetti.
Co-Orientadora: Simoni M. P. Meneghetti.
Dissertação (mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Alagoas. Centro de Tecnologia. Maceió, 2008.

Bibliografia: f. 48-52.

1. Transesterificação. 2. Biodiesel. 4. Óleo de frituras como combustível. 4. Energia – Fontes alternativas. I. Título.

CDU: 662.756.3

ESTUDOS DE ÓLEOS RESIDUAIS ORIUNDOS DE PROCESSO DE FRITURA E QUALIFICAÇÃO DESSES PARA OBTENÇÃO DE MONOÉSTERES (BIODIESEL)

por

LAELSON DE LIRA SILVA

Dissertação defendida e julgada em sua forma final em 15 de julho de 2008, pela comissão examinadora, para obtenção de título de Mestre em Engenharia Química.

Profª. Drª. Janesmar Camilo de Mendonça Cavalcanti – UNEAL

Profª. Drª. Renata Maria Rosas Garcia Almeida – UFAL

Prof. Dr. Mario Roberto Meneghetti – UFAL (Orientador)

Profª. Drª. Simoni M. Plentz Meneghetti – UFAL (Orientadora)

Maceió – Alagoas

2008

Dedicatória

Aqueles que sempre estiveram comigo em todas as situações, com apoio e afeto, meus pais José Lino e Lindinalva Lira, os meus irmãos Cícero, Gedalva, Cristina, Gidelma, sobrinhos e a minha amada Verônica Lúcio que com incondicional amor e imenso carinho proporcionaram meu bem estar durante essa caminhada, a vocês dedico esta etapa da minha vida.

Agradecimentos

A Deus, pela minha vida, por todos os caminhos que percorri e ainda por aqueles que virão, com auxílio incondicional do seu amor.

Agradeço aos professores da Universidade Federal de Alagoas pelo apoio que me deram durante o período de aulas, pois foi fundamental para minha carreira profissional.

Aos meus orientadores, Prof. Mario Meneghetti e Profª. Simoni Meneghetti, pela oportunidade de crescer junto com eles, me fazendo encarar todos os desafios, me enchendo de esperança, e a quem serei eternamente grato.

Ao Grupo de Catálise e Reatividade Química (GCaR), principalmente aos alunos de Iniciação Científica Luis Carlos e Zaira por terem colaborado nesse trabalho.

Aos meus colegas de curso, Daniel, Giselle, Adeilton, Paulo Roberto, Carlos Melo, Antônio, Isolda Salles, Alessandra Marques, Adriana e Helder, que sempre se mostraram dispostos a me ajudar.

Enfim, a todas as pessoas que contribuíram com este trabalho, muitas vezes com palavras de incentivo, informações ou idéias ditas nas horas certas.

A todos, os meus sinceros agradecimentos.

RESUMO

O biodiesel constitui, nos dias atuais, uma importante alternativa de substituição para o diesel fóssil, sendo ao mesmo tempo um combustível renovável e ambientalmente correto.

O presente trabalho teve como objetivo empregar resíduos de óleos comestíveis para a obtenção de biodiesel e avaliar sua viabilidade como matéria prima. Para tanto, algumas etapas foram realizadas: (i) coleta e purificação adequadas da matéria-prima; (ii) determinação das propriedades físico-químicas dos óleos residuais; (iii) escolha do sistema catalítico a ser empregado, em função da qualidade desses; (iv) obtenção do biodiesel; e (v) avaliação da propriedade desse biocombustível.

Através dos resultados obtidos para os óleos de fritura foi possível constatar que os mesmos, de uma maneira geral, atendem às necessidades, não comprometendo sua utilização para obtenção de biodiesel.

A obtenção de biodiesel foi conduzida por catálise básica e ácida, na presença de metanol ou etanol, como agentes de alcoólise. Os melhores resultados, em termos de rendimento em éster, foram obtidos para a metanólise conduzida em presença de catalisador básico.

Os resultados aqui apresentados permitem visualizar uma possibilidade concreta da utilização de óleos de fritura como matéria-prima para a obtenção de biodiesel, mesmo que a coleta tenha sido realizada em pequenos estabelecimentos.

Palavra - chave: biodiesel, óleos de frituras, transesterificação.

ABSTRACT

Biodiesel is now considered as an important option for full or partial diesel fossil replacement. At the same time, biodiesel is a renewable and an environmentally friendly fuel.

This work has as goal to employ residual vegetable oils for biodiesel production and evaluate its viability as raw material. For that, some initial steps were considered in order to get a correct planning for the project: i) gathering and purification of the raw material; ii) determination of the physico-chemical properties of the residual oils; iii) choice of the catalytic system based on the quality of the raw material; iv) biodiesel production; and v) evaluation of the properties of the biofuel produced.

The results of the frying oils characterization are in agreement with the requirements, not compromising their use for obtaining biodiesel. The biodiesel production was conducted by basic and acid catalysis in the presence of methanol or ethanol, as alcoholysis agents. The best results, in biodiesel production, were obtained for methanolysis conducted in the presence of basic catalyst.

The results presented here show a concrete possibility of the use of frying oil as raw material for obtaining biodiesel, even if the sample has been collected in small establishments.

Keywords: biodiesel; used frying oil; transesterification.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Matriz energética brasileira. 7

Figura 2: Craqueamento térmico ou termocatalítico. 8

Figura 3: Transesterificação de triglicerídeos: seqüência de três reações consecutivas e reversíveis 11

Figura 4: Tipos de rancidez em óleos ou gorduras usados em frituras 14

Figura 5: Sistema para determinação da viscosidade cinemática 24

Figura 6: Sistema para determinação da massa específica 24

Figura 7: Balão de vidro acoplado a um condensador de refluxo 26

Figura 8: Aparelho empregado para determinação do ponto de fulgor das amostras 29

Figura 9: Aspecto visual dos óleos residuais coletados nos quatro restaurantes selecionados para esse estudo 31

Figura 10: Índice de acidez para as amostras coletadas nos quatro restaurantes. 35

Figura 11: Índice de iodo para as amostras coletadas nos quatro restaurantes. 37

Figura 12: Viscosidade cinemática a 38 °C (cSt) para as amostras coletadas nos quatro restaurantes. 39

Figura 13: Massa específica a 20 °C em g/cm^3 das amostras coletadas. 40

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Reagentes e solventes utilizados com os respectivos fornecedores e percentagem em pureza. 16

Tabela 2: Composição % de ácidos graxos para as amostras coletadas no restaurante A. 32

Tabela 3: Composição % de ácidos graxos para as amostras coletadas no restaurante B. 32

Tabela 4: Composição % de ácidos graxos para as amostras coletadas no restaurante C. 33

Tabela 5: Composição % de ácidos graxos para as amostras coletadas no restaurante D. 33

Tabela 6: Composição % de ácidos graxos para o óleo de soja. 34

Tabela 7: Índice de acidez das amostras analisadas (I.A= mg de KOH/ g). 34

Tabela 8: Índice de iodo das amostras analisadas (g I_2/ 100 g). 37

Tabela 9: Resultados da viscosidade cinemática a 38 ºC (cSt). 38

Tabela 10: Massa específica (em g/cm^3) para as amostras coletadas nos quatro restaurantes. 40

Tabela 11: Resultados do rendimento em biodiesel (% de FAMEs) e do rendimento reacional, para a metanólise das amostras de óleo de fritura, em presença de NaOH. 42

Tabela 12: Resultados do rendimento em biodiesel (% de FAEEs) e do rendimento reacional, para a etanólise das amostras de óleo de fritura, em presença de NaOH. 42

Tabela 13: Resultados do rendimento em biodiesel (% de FAMEs) e do rendimento reacional, para a metanólise das amostras de óleo de fritura. 43

Tabela 14: Resultados da caracterização físico-química de amostras de biodiesel metílico, obtido a partir de óleo de fritura, em presença de NaOH. 45

LISTA DAS REAÇÕES

Reação 1: Esterificação. 9
Reação 2: Transesterificação. 10
Reação 3: Saponificação 12
Reação 4: Saponificação 12

LISTA DAS EQUAÇÔES

Equação 1: Expressão para o cálculo do índice de acidez. 19
Equação 2: Expressão para o cálculo do índice de iodo. 21
Equação 3: Expressão para o cálculo da viscosidade cinemática. 23
Equação 4: Expressão para a determinação do rendimento em biodiesel. 27

LISTA DE ABREVIAÇÕES

AOCS – American Oil Chemists Society – Sociedade Americana de Oleoquímica
ASTM – American Society for Testing and Materials
DMA – Density Specific Gravity-Concentration Meter
FAMES – Fatty acid methyl esters – Ésteres metílicos de ácidos graxos
FAEEs – Fatty acid ethyl esters – Ésteres etílicos de ácidos graxos
CG – Cromatografia gasosa
ANP – Agência Nacional do Petróleo
FID – Flame Ionization Detection -
APM – Pensky Martens Closed Cup Test Unit
EN – Normas Européias

SUMÁRIO

1 – Introdução **1**

1.1 – Considerações Gerais **1**

2 – Objetivos **3**

2.1 – Objetivos Gerais **3**

2.2 – Objetivos Específicos **3**

3. – Justificativa e Relevância deste Estudo **4**

4 – Revisão Bibliográfica **5**

4.1 – Biodiesel **5**

4.2 – Métodos para Obtenção de Biodiesel **8**

4.2.1 – Craqueamento **8**

4.2.2 – Esterificação **9**

4.2.3 – Reação de Transesterificação **10**

4.3 – Catalisadores Utilizados na Reação de Transesterificação **12**

4.4 – Óleos Residuais como Matéria-prima para Obtenção de Biodiesel **13**

5 – Parte Experimental **16**

5.1 – Reagentes e solventes utilizados **16**

5.2 – Coletas (amostragem) dos Óleos Residuais **17**

5.3 – Caracterizações dos Óleos Residuais **17**

5.3.1 – Filtração das Amostras **17**

5.3.2 – Índice de Acidez **18**

5.3.2.1 -- Preparação da Solução Titulante de Hidróxido de Potássio 0,01 mol/L **19**

5.3.2.2 -- Padronização da solução de Hidróxido Potássio 0,01 mol/L usando Biftalato de Potássio ($C_8H_5KO_4$) 0,01 mol/L. **19**

5.3.3 – Índice de Iodo pelo Método de Wijs **20**

5.3.3.1 -- Preparação da solução de iodeto de potássio 10% **22**

5.3.3.2 -- Preparação da Solução de Tiossulfato de Sódio ($Na_2S_2O_3.5H_20$) 0,1 mol/L **22**

5.3.3.3 -- Padronização da solução de Tiossulfato de sódio 0,1 mol/L usando dicromato de potássio. **22**

5.3.3.4 -- Preparação da solução de Ácido Clorídrico 3 mol/L **22**

5.3.3.5 -- Preparação da Solução indicadora de Amido 2% **23**

5.3.4 – Viscosidade Cinemática **23**

5.3.5 – Determinação da Massa Específica **24**
5.3.6 – Determinação da Composição em Ácidos Graxos **25**
5.4 – Obtenção e Caracterização do Biodiesel **26**
5.4.1 – Reação de Transesterificação **26**
5.4.2 – Determinação do Rendimento em Biodiesel **27**
5.4.2.1 -- Preparo da Solução do Padrão Interno Trioctanoato de Glicerila **27**
5.4.2.2 -- Preparo das Amostras para Injeção no Cromatógrafo **28**
5.4.3 – Determinação do Rendimento Reacional (Rendimento de Processo) **28**
5.4.4 – Determinação de Propriedades Físico-Químicas do Biodiesel **28**
5.4.5 – Determinação do Ponto de Fulgor **28**
6 – Resultados e Discussões **30**
6.1 – Qualificação dos Óleos de Fritura **30**
6.1.1 – Considerações sobre a coleta e aspecto visual das amostras **30**
6.1.2 -- Composição em ácidos graxos **32**
6.1.3 – Índice de Acidez **34**
6.1.4 -- Índice de iodo **36**
6.1.5 -- Viscosidade cinemática **38**
6.1.6 -- Massa específica **39**
6.2 – Obtenção e Caracterização de Biodiesel **41**
7 – Conclusão **46**
8 – Perspectivas **47**
9 – Referências Bibliográficas **48**

1 – Introdução

1.2 – Considerações Gerais

Atualmente, a reciclagem de resíduos agrícolas e agro-industriais 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 no Brasil e dentre eles destacam-se o aproveitamento de papel, plásticos, metais, óleos lubrificantes automotivos e industriais, soro de leite e bagaço de cana. De um modo geral, o aproveitamento integrado de resíduos gerados na indústria alimentícia pode evitar o encaminhamento destes a aterros sanitários, permitindo o estabelecimento de novas alternativas empresariais e minimizando o impacto ambiental e acúmulo destes resíduos. Dentre os materiais que representam riscos de poluição ambiental e, por isso, merecem atenção especial, figuram os óleos vegetais e gorduras animais usados em processos de frituras. (COSTA NETO, ROSSI, 2000.)

Uma das alternativas de aproveitamento desses óleos residuais pode ser a sua utilização para obtenção de biodiesel.

Biodiesel é um combustível biodegradável derivado de fontes renováveis, que pode ser obtido por diferentes processos tais como craqueamento, esterificação ou transesterificação. (www.biodiesel.gov.br)

A utilização de resíduos de óleo de soja e gordura vegetal hidrogenada oriundo de frituras – como matéria prima para o biodiesel tem sido bastante estudada e sua viabilidade técnica comprovada (MENDES *et al*., 1989; COSTA NETO, ROSSI, 2000; RABELO, 2001).

O biodiesel apresenta vantagens ambientais frente ao diesel de petróleo. Ele permite que se estabeleça um ciclo fechado de carbono, ou seja, a planta que será utilizada como matéria prima, enquanto em fase de crescimento, absorve o CO_2 e o libera novamente quando o biodiesel é queimado na combustão do motor. Segundo estudos, com esse ciclo fechado estabelecido, o biodiesel reduz em até 78% as emissões líquidas de CO_2 (D'ARCE, 2005).

Além disso, o uso desse biocombustível com relação ao diesel de petróleo, reduz significativamente as emissões de:

- 20% de enxofre;
- 9,8% de anidrido carbônico;

- 35% de hidrocarbonetos não queimados;
- 55% de material não-particulado;
- 78 a 100% dos gases causadores do efeito estufa;
- 100% de compostos sulfurados e aromáticos;

Vale lembrar também que os materiais não-particulados são os principais causadores de problemas respiratórios e os compostos sulfurados são os precursores do câncer e da chuva ácida. (D'ARCE, 2005)

O método geralmente usado é a reação de transesterificação dos óleos e gorduras vegetais ou animais. Esses podem reagir quimicamente com álcool, para produzir ésteres. Esses ésteres, quando usados como combustíveis, levam o nome de biodiesel. A reação de transesterificação é afetada pela razão molar dos triglicerídeos e álcool, tipo de catalisadores, temperatura da reação, tempo de reação, teor de ácidos graxos livres e teor de água dos óleos ou das gorduras.

O biodiesel tem se tornado mais atrativo recentemente devido aos seus benefícios ambientais, pois é produzido a partir de recursos renováveis. O custo do biodiesel, entretanto, é o obstáculo principal da comercialização do produto. (FANGRUI MA, 1999)

Na reação de transesterificação além do biodiesel também é obtido o glicerol como co-produto. A recuperação deste glicerol de alta qualidade é uma opção a ser considerada para baixar seu custo.

Ainda tratando-se em baixar o custo do biodiesel, além do glicerol temos a torta, também chamada de farelo que é obtida após a extração do óleo e que pode ser usada como ração animal ou como adubo. (www.prodam.sp.gov.br)

2 – Objetivos

2.1 -- Objetivos Gerais

Este estudo tem como objetivo principal qualificar óleos residuais e realizar reações de transesterificação destes, com vistas à obtenção de monoésteres (biodiesel), utilizando catalisadores (básicos ou ácidos) e metanol ou etanol como agentes de alcóolise.

2.2 -- Objetivos Específicos

i. Coletar e filtrar adequadamente os óleos residuais;
ii. Determinar as propriedades físico-químicas dos óleos residuais;
iii. Selecionar os sistemas catalíticos a serem empregados, em função da qualidade dos óleos coletados;
iv. Obter o biodiesel; e
v. Avaliar as principais propriedades físico-químicas desses biocombustíveis.

3 – Justificativa e Relevância deste Estudo

Várias razões podem ser apontadas para o emprego dos óleos de fritura para a obtenção de biodiesel: além de estar disponível em uma quantidade suficiente e a custo baixo, o óleo vegetal usado hoje representa um problema ambiental de grandes proporções. Se for possível evitar o descarte desses resíduos nos esgotos, haverá considerável redução da poluição das águas, contribuindo para baixar os custos de tratamento da água do Brasil. Segundo cálculos disponíveis, 1 litro de óleo jogado nos esgotos tem a capacidade de contaminar um milhão de litros de água. (REVISTA BIODIESELBR, Abr/ Mai 2008)

Os óleos e gorduras animais ou vegetais, depois de usados, tornam-se um resíduo indesejado e sua reciclagem como biocombustível alternativo não só retiraria do meio ambiente um poluente, mas também permitiria a geração de uma fonte alternativa de energia. Assim, duas necessidades básicas seriam atendidas de uma só vez. Sabemos que 80% de custo de produção do biodiesel vêm das matérias-primas. Logo, o óleo por ser um resíduo descartável (depois de usado), uma vez qualificado, pode ser transformado em biocombustível com baixo custo. Baseado nisso, justifica-se o interesse em desenvolver um estudo para avaliar e qualificar as propriedades físico-químicas de óleos residuais para a obtenção de biodiesel em Alagoas. Cabe salientar, que já existem em alguns estados brasileiros iniciativas de produção de biodiesel a partir de óleos residuais, tais como em Indaiatuba (SP), Refinaria de Manguinhos (RJ), Volta Redonda (RJ), Pontifícia Universidade Católica (RS), Veranópolis (RS) e Monte Mor (SP). Porém, no estado de Alagoas esta iniciativa é inédita. (www.biodieselbr.com)

A seguir, na revisão bibliográfica, serão apresentados alguns aspectos relacionados ao estado da arte do tema dessa dissertação.

4 – Revisão Bibliográfica

4.1 – Biodiesel

A maior parte de toda a energia consumida no mundo provém do petróleo, do carvão e do gás natural. Essas fontes são limitadas e com previsão de esgotamento no futuro. Portanto, a busca por fontes alternativas de energia é de suma importância. Neste contexto, os óleos vegetais aparecem como uma alternativa para substituição ao óleo diesel em motores de ignição por compressão.

De um modo geral, biodiesel foi definido pela "National Biodiesel Board", Estados Unidos, como o derivado éster mono-alquil de ácidos graxos de cadeia longa, proveniente de fontes renováveis como óleos vegetais ou gordura animal, cuja utilização está associada à substituição de combustíveis fósseis em motores de ignição por compressão (motores do ciclo Diesel). (NATIONAL BIODIESEL BOARD, 1998)

No Brasil, segundo a Lei n^{o} 11.097, de 13 de janeiro de 2005, biodiesel é um "biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustível de origem fóssil". (www.biodiesel.gov.br) Observa-se que a legislação brasileira não restringe rotas tecnológicas.

O biodiesel pode ser usado puro ou em misturas ao diesel do petróleo. No caso de misturas a concentração de biodiesel é informada através de nomenclatura específica, definida como BX, onde X refere-se à percentagem em volume do biodiesel. Assim, B2, B5 e B20 referem-se, respectivamente, aos combustíveis com uma concentração de 2%, 5% e 20% de biodiesel adicionado ao diesel. (FANGRUI MA, 1999)

O biodiesel apresenta uma série de vantagens: é biodegradável e atóxico, além de possuir capacidade de minimizar emissões, sendo ambientalmente benéfico. O aquecimento global provocado pelo efeito estufa, vem causando graves alterações em nosso ecossistema. O dióxido de carbono, principal causador, é liberado na atmosfera com a combustão do óleo diesel. O uso contínuo e crescente do petróleo intensifica a poluição do ar local e amplia problemas de aquecimento global causados pelo dióxido de carbono.

O biodiesel é um biocombustível renovável, apresentando-se como uma possível forma para minimizar os atuais malefícios provocados pelo petróleo e seus derivados,

reduzindo significativamente a emissão dos gases causadores do aquecimento global. (FANGRUI MA, 1999)

No final do século XIX, o pesquisador francês Rudolf Diesel desenvolveu um motor de combustão interna batizado com seu sobrenome. Na virada do século, ele apresentou a invenção na Mostra Mundial de Paris, usando óleo combustível à base de amendoim. Em 1911, disse: "O motor diesel pode ser alimentado com óleo vegetal e ajudará consideravelmente o desenvolvimento da agricultura nos países que o usarão". Depois, a indústria de petróleo desenvolveu um combustível similar mais barato e que denominou "óleo diesel", que acabou prevalecendo no mundo. (FANGRUI MA, 1999)

Recentemente, por causa dos aumentos em preços de petróleo, dos recursos limitados do óleo fóssil e dos interesses ambientais, houve um foco renovado nos óleos vegetais e nas gorduras animais para produzir combustíveis renováveis como o biodiesel. (FANGRUI MA, 1999)

A adição ou substituição de biodiesel ao diesel de origem fóssil é uma alternativa de combustível para o transporte e geração de energia elétrica. Países como a Alemanha, França e Itália já possuem programas bem desenvolvidos para a produção e uso do biodiesel. (FANGRUI MA, 1999)

O maior ganho proporcionado pela adição do biodiesel ao diesel de petróleo está na redução das emissões poluentes produzidas pelos veículos. O seu uso como aditivo do diesel pode reduzir substancialmente a emissão de material particulado (fuligem) e de dióxido de carbono (CO_2), sendo que o percentual de redução deste último depende da condição de operação e do motor no qual a mistura é empregada. Além disso, o biodiesel é um combustível renovável, ao contrário do diesel, produzido a partir do petróleo. (www.unicamp.br)

Além das vantagens ambientais, o biodiesel pode, gerar empregos, fortalecer o setor industrial (principalmente nas regiões norte e nordeste), incentivar a agricultura familiar e melhorar a geração e distribuição da renda, contribuindo para a melhoria das condições de vida e para um equilíbrio do êxodo rural. (HOLANDA, 2004)

O biodiesel é visto pelo governo brasileiro como uma opção ambientalmente correta para a economia de divisas e a geração de renda. Fatores como clima favorável, grande extensão de solo agricultável, vocação para o agro-negócio e preço do petróleo elevado se somam para tornar esta alternativa também economicamente competitiva.

Há dezenas de espécies oleaginosas no Brasil que podem produzir biodiesel, tais como mamona, dendê (palma), girassol, babaçu, amendoim, pinhão manso e soja, dentre outras.

Foi também instituída a Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel, em março de 2005. Dentre as áreas de atuação da rede, estão incluídas a otimização do processo e de plantas de produção de biodiesel, destinação e uso dos co-produtos, programas de qualidade de biodiesel, credenciamento, estruturação de laboratórios e formação de recursos humanos.

O Brasil é considerado um país que possui uma matriz energética das mais limpas do mundo: mais de 45% da energia fornecida pelo país é de origem renovável, como mostrado na Figura 1. (www.mme.gov.br, 2008).

A inserção do biodiesel na matriz energética brasileira trará vantagens ambientais, sociais e econômicas. Com isto, abre-se uma nova fonte de financiamento do processo de desenvolvimento, em condições muito vantajosas, permitindo que o governo redirecione recursos para outras áreas prioritárias, como educação, saúde, infra-estrutura e assim por diante.

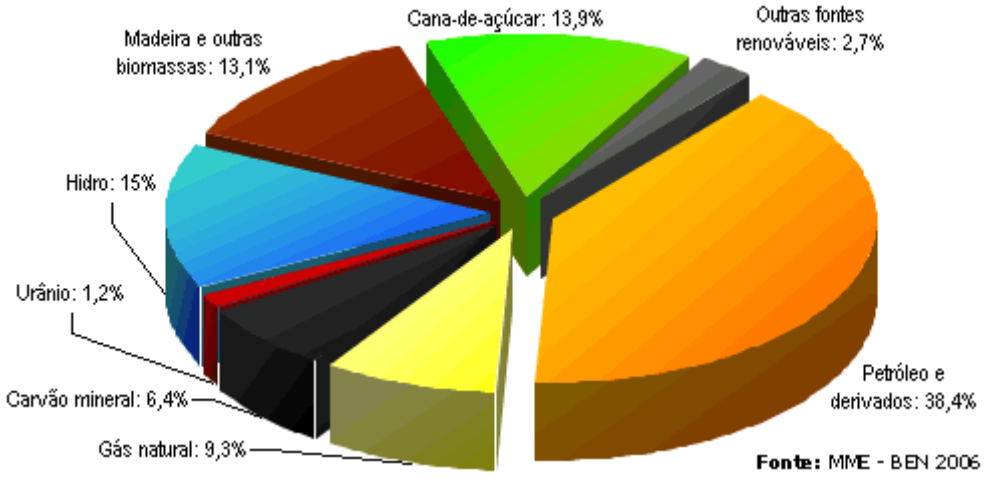


Figura 1: Matriz energética brasileira (www.mme.gov.br, 2008)

Não se pode deixar de mencionar, também, o impacto favorável sobre a imagem do País no exterior, na medida em que projetos brasileiros sejam beneficiados com número crescente de financiamentos no âmbito do Mecanismo de Desenvolvimento Limpo. A atenção ao meio ambiente é uma das formas mais eficazes de projetar o nome de um país no cenário internacional, diante da visibilidade e da importância crescente do tema ambiental.

A adesão da Rússia ao Protocolo de Kyoto, que permitiu sua entrada em vigor a partir de 16 de fevereiro de 2005 representa o fortalecimento do mercado de carbono e um indicador indiscutível sobre a importância crescente, com que a comunidade internacional vem tratando da questão ambiental. (www.biodiesel.gov.br)

4.2 – Métodos para Obtenção de Biodiesel

O biodiesel, um combustível alternativo e renovável, pode ser obtido por diferentes processos, como craqueamento, esterificação e transesterificação, que serão descritos a seguir.

4.2.1 – Craqueamento

Pirólise é a conversão de uma substância em outra por meio de calor ou com calor e ajuda de um catalisador, denominados craqueamento térmico e craqueamento termocatalítico, respectivamente.

Craqueamento térmico é o processo que provoca a quebra de moléculas por aquecimento a altas temperaturas, isto é, pelo aquecimento da substância na ausência de oxigênio a temperaturas superiores a 350ºC, conforme mostrado na Figura 2. Em algumas situações esse processo é auxiliado por um catalisador para a quebra das ligações químicas, de modo a gerar moléculas menores. Os produtos formam uma mistura de compostos químicos com propriedades similares as do diesel de petróleo e a gasolina. (WEISZ, HAAG, RODEWALD, 1979).

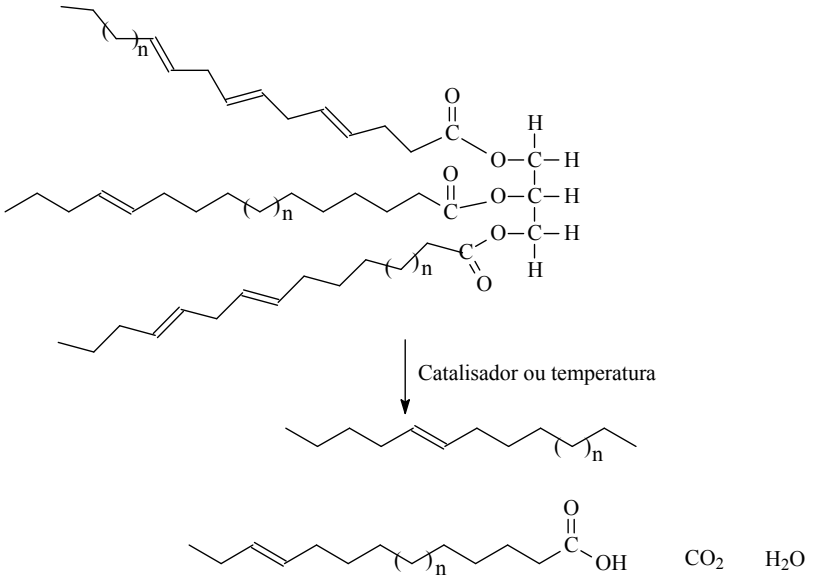
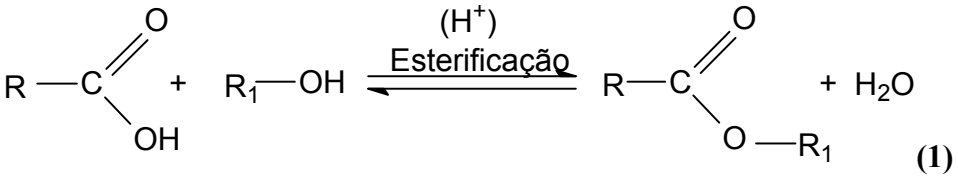


Figura 2: Craqueamento térmico ou termocatalítico.

4.2.2 – Esterificação

É um processo de obtenção de ésteres, a partir da substituição de uma hidroxila (-OH) de um ácido por um radical alcoxíla (-OR_1), conforme reação (1). Esta reação, de um ácido carboxílico com um álcool, é reversível, havendo eliminação de água. A reação inversa é conhecida como hidrólise.



(1)

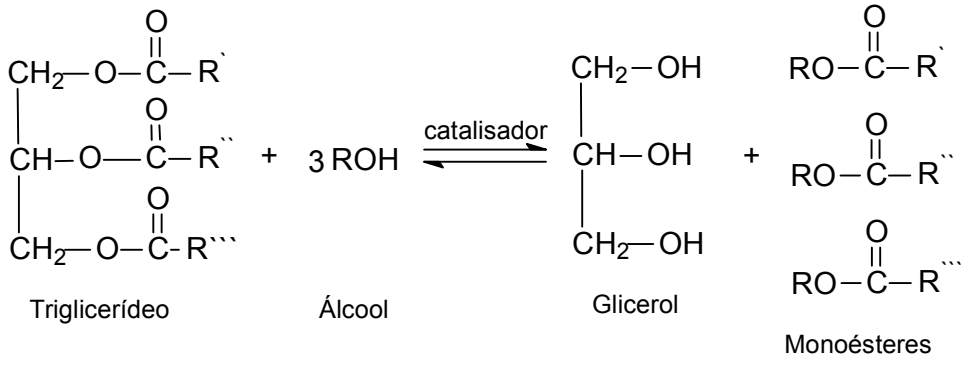
Ác. Carboxílico Álcool Éster Àgua

O biodiesel pode ser obtido por esterificação a partir de ácidos graxos e, usualmente, metanol ou etanol.

4.2.3 – Reação de Transesterificação

A transesterificação é o termo geral usado para descrever a importante classe das reações orgânicas nas quais, um éster é transformado em outro com intervenção de um alcóxi. Quando o éster original é reagido com um álcool, o processo de transesterificação é chamado alcóolise, conforme mostrado na reação (2). Neste trabalho, o termo transesterificação será usado como sinônimo para o alcóolise.

A transesterificação é uma reação de equilíbrio e a transformação pode ocorrer pela simples mistura dos reagentes. Entretanto, a presença de um catalisador (tipicamente um ácido ou uma base forte) acelera consideravelmente esta reação. Com objetivo de conseguir um rendimento elevado do éster, o álcool tem que ser usado em excesso. (SCHUCHARDT, SERCHEL, VARGAS, 1998)



(2)

Na transesterificação dos óleos vegetais, um triglicerídeo reage com um álcool na presença de um catalisador, produzindo uma mistura de ésteres alquílicos dos ácidos graxos e de glicerol. O processo total é uma seqüência de três reações consecutivas e reversíveis, em que di - e monoglicerídeos são formados como intermediário mostrado na Figura 3.

Este processo é utilizado para reduzir a viscosidade dos triglicerídeos melhorando suas propriedades físico-químicas, otimizando, assim, seu uso como combustível em motores do ciclo diesel. Para esta reação podem ser utilizados álcoois alifáticos monohidroxilados primários e secundários, que possuem de 1 a 8 carbonos (WRIGHT *et al*, 1944). Entre os principais álcoois estão metanol, etanol, propanol, butanol e álcool amílico, porém, os álcoois de baixo peso molecular (metanol e etanol), freqüentemente são preferidos em relação aos demais. Nesta competição, o metanol leva vantagem em relação ao etanol, devido ao seu menor preço no mercado internacional e por ter menor cadeia e maior polaridade (FUKUDA *et al*, 2001).

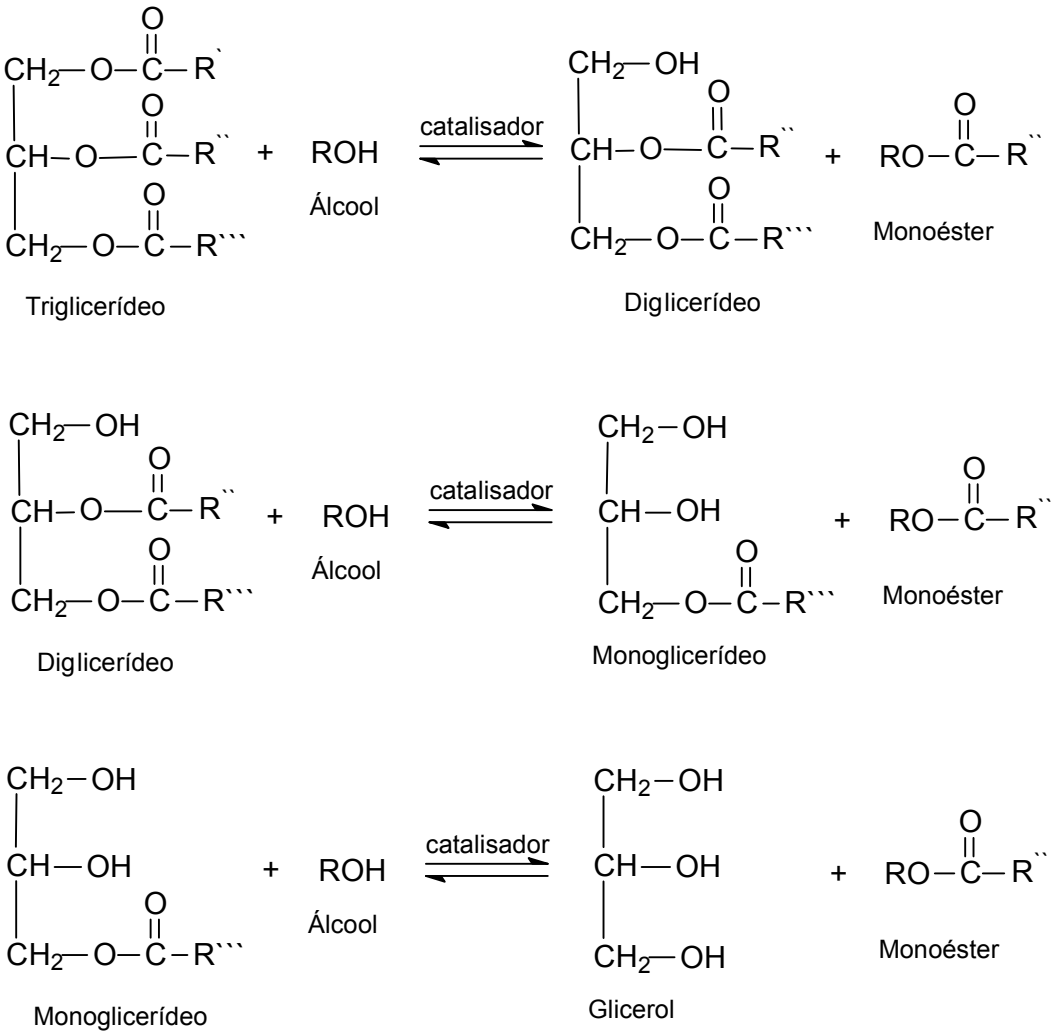


Figura 3: Transesterificação de triglicerídeos: seqüência de três reações consecutivas e reversíveis

.

A reação estequiométrica requer 1 mol de um triglicerídeo e 3 mols do álcool. Entretanto, um excesso do álcool é usado para aumentar os rendimentos dos ésteres alquílicos e permitir sua separação da fase do glicerol formado.

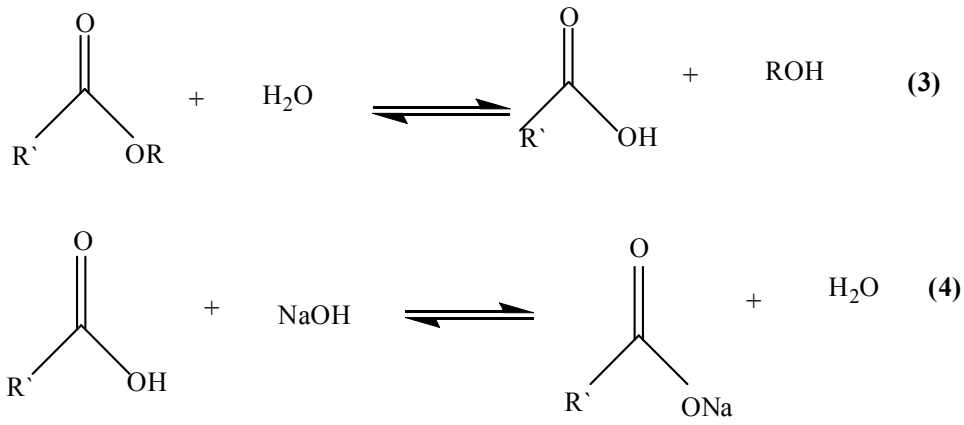
A reação de transesterificação de óleos vegetais, em presença de álcoois de cadeia curta, pode ser catalisada quimicamente por espécies que atuam como bases ou ácidos de Brösnted. Os principais tipos de catalisadores considerados convencionais são: Hidróxido de sódio (NaOH), hidróxido de potássio (KOH) e ácido sulfúrico (H_2SO_4). (MUNIYAPPA, BRAMMER, NOUREDDINI, 1996)

Contudo, estas espécies químicas apresentam alguns inconvenientes como, por exemplo, o fato de não poderem ser recuperados após a reação. Desta forma, há um interesse crescente no desenvolvimento de sistemas catalíticos heterogêneos. (MUNIYAPPA, BRAMMER, NOUREDDINI, 1996)

4.3 – Catalisadores Utilizados na Reação de Transesterificação

Atualmente, a catálise homogênea é a via predominante para a produção do biodiesel. Os catalisadores ácidos mais utilizados são: ácido clorídrico e ácido sulfúrico (HCl e H_2SO_4) e catalisadores básicos: hidróxido de sódio e hidróxido de potássio (NaOH e KOH). No entanto, a catálise homogênea em meio alcalino é o processo mais comumente empregado, particularmente devido à sua maior rapidez, simplicidade e eficiência.

A maior parte dos trabalhos aponta para vantagens no processo de catálise básica, onde se observa maior rendimento e seletividade além de apresentar menos problemas de corrosão dos equipamentos. Um inconveniente desses catalisadores é que em presença de ácidos graxos livres ocorre à formação de sabões (conforme reações 3 e 4), o que implica no consumo das matérias-primas e formação de emulsões que dificultam o processo de purificação do biodiesel. (CORMA, 1995; LOTERO *et al*, 2005; MEHER *et al*, 2006)



R`= Cadeia carbônica do Ácido Graxo

R= Grupo Alquil do Álcool

A catálise ácida apresenta como principais vantagens o fato do catalisador não ser afetado pela presença de ácidos graxos livres da matéria-prima, a não produção de sabões durante o processo e a possibilidade de catalisar reações de esterificação e transesterificação, simultaneamente. Sendo assim, a catálise ácida possibilita a produção de biodiesel diretamente de matérias-primas (óleos e gorduras) que apresentam índice de acidez relativamente elevado. (CORMA, 1995; LOTERO *et al*, 2005)

A utilização de catalisadores heterogêneos ácidos, básicos ou enzimáticos é bem menos estudada que os sistemas homogêneos no processo de transesterificação. Vale ressaltar que 90% dos processos catalíticos na indústria utilizam catalisadores heterogêneos por

vantagens significativas, como: menos contaminação dos produtos, maior facilidade de separação do catalisador no meio reacional, possibilidade do reaproveitamento do catalisador e diminuição de problemas de corrosão. Além disso, no caso do biodiesel dispensa a etapa de lavagem do produto, o que representa menor geração de resíduos. (CORMA, 1995; LOTERO *et al*, 2005)

4.4 – Óleos Residuais como Matéria-prima para Obtenção de Biodiesel

A fritura por imersão 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 em 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 180-200 °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. (COSTA NETO, FREITAS, 1996)

Os óleos vegetais são produtos naturais constituídos por uma mistura de ésteres derivados do glicerol (triacilgliceróis ou triglicerídeos), cujos ácidos graxos contêm cadeias de 8 a 24 átomos de carbono com diferentes graus de insaturação. Conforme a espécie de oleaginosa, variações na composição química do óleo vegetal são expressas por variações na relação molar entre os diferentes ácidos graxos presente na estrutura. (LIMA, GONÇALVES, 1997)

Os óleos e gorduras utilizados repetidamente em fritura por imersão sofrem degradação por reações tanto hidrolíticas quanto oxidativas (Figura 4). (ARELLANO, 1993)

A rancidez oxidativa, que é acelerada pela alta temperatura do processo, é a principal responsável pela modificação das características físico-químicas e organolépticas do óleo. O óleo torna-se escuro, viscoso, tem sua acidez aumentada e desenvolve odor desagradável, comumente chamado de ranço. Embora possível, a purificação destes óleos com materiais adsorventes não é considerada viável sob o ponto de vista econômico. (COSTA NETO, FREITAS, 1996)

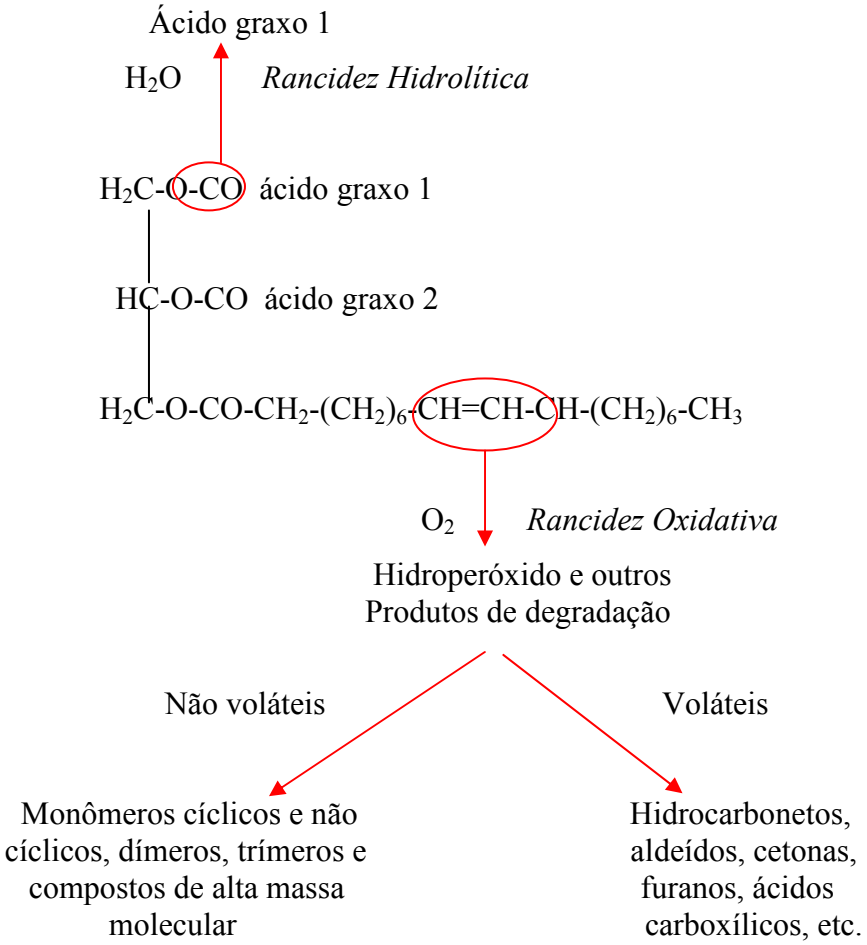


Figura 4: Tipos de rancidez em óleos ou gorduras usados em frituras (PLANK, LORBEER, 1994)

O aquecimento descontrolado de gorduras pode acarretar a formação de compostos com propriedades antinutricionais, entre eles, inibidores enzimáticos, destruidores de vitaminas, produtos de oxidação de lipídeos, irritantes gastrointestinais e agentes mutagênicos ou carcinogênicos. (LIMA, 1997)

Existem muitos trabalhos na literatura descrevendo a utilização de óleos residuais, principalmente oriundos de frituras, para a obtenção de biodiesel e a seguir são apresentados alguns exemplos. Cabe ressaltar, que os maiores motivadores, desse emprego, são os baixos custos dessa matéria-prima aliada ao apelo ambiental de sua correta utilização, evitando desperdícios e poluição de esgotos.

Zheng et al. (2006) realizaram um estudo cinético da metanólise de óleos de fritura (constituídos principalmente de óleo de canola) em presença de ácido sulfúrico como catalisador, empregando ferramentas de planejamento experimental. Várias condições

reacionais foram testadas (razão molar dos reagentes, taxa de agitação e temperatura) e a variável de maior impacto, sobre o rendimento em biodiesel, foi a concentração de álcool. Os autores obtiveram bons rendimentos com o emprego de grande excesso de álcool (por exemplo, relações molares metanol:óleo de 162:1 e 74:1).

Bouaid et al. (2007) estudaram a estabilidade de armazenamento de várias amostras de biodiesel, durante 30 meses. Dentre essas amostras, foi avaliado um biodiesel metílico obtido a partir de óleo de fritura. Todas as amostras apresentaram comportamento similar e os autores concluíram que, independente da natureza do óleo empregado, foram as condições de estocagem que tiveram maior influência sobre os resultados.

Georgogianni et al. (2007) obtiveram biodiesel metílico a partir de óleo de fritura (constituído de óleo de soja e mistura óleo de soja e algodão (1:1)). A obtenção do biodiesel, com agitação magnética ou ultra-som foi comparada e esse último mostrou-se muito eficiente em curtos tempos de reação. As propriedades dos biocombustíveis obtidos estavam de acordo com as especificações esperadas.

Encinar et al. (2007) estudaram a etanólise de óleo de fritura em presença de vários catalisadores, tais como hidróxido de sódio, hidróxido de potássio, metóxido de sódio e metóxido de potássio. Vários parâmetros reacionais foram avaliados e os melhores resultados foram obtidos com razão etanol:óleo de 12:1 e o melhor catalisador foi o hidróxido de potássio, com a transesterificação realizada em dois estágios. A qualidade do biodiesel obtido estava dentro dos parâmetros esperados e não dependeu do tipo de processo empregado.

Nesse capítulo foi apresentada uma revisão bibliográfica sobre o biodiesel, cuja finalidade foi abordar aspectos gerais sobre o biodiesel, os métodos para obtenção do mesmo, os catalisadores utilizados e os óleos residuais como matéria-prima para obtenção do biodiesel.

Neste último aspecto , apesar da existência de trabalhos na literatura relatando a potencialidade do emprego dessa matéria-prima na obtenção de biodiesel, faz-se necessário uma avaliação local das suas características, em função de suas condições de utilização, para um adequado emprego. Tal fato, justifica a realização desse trabalho no estado de Alagoas.

No capítulo seguinte, serão apresentados a parte experimental, a qual mostrará os procedimentos realizados para obtenção dos resultados deste trabalho.

5 – Parte Experimental

5.1 – Reagentes e solventes utilizados

Os experimentos deste trabalho foram realizados com a utilização dos reagentes e solventes apresentados na Tabela 1.

Tabela 1: Reagentes e solventes utilizados com os respectivos fornecedores e percentagem em pureza.

Reagentes	**Pureza**	**Fornecedor**
Metanol	> 99,5 %	Dinâmica
Etanol	> 95 %	Dinâmica
Tolueno	> 99 %	Vetec
Ácido sulfúrico	> 99 %	Dinâmica
Ácido clorídrico	> 99 %	Dinâmica
Amido	> 98%	Reagen
Hexano	> 98,5 %	Dinâmica
Clorofórmio	> 99 %	Dinâmica
Trioctanoato de glicerila (Tricaprilina)	> 99 %	Sigma
Sulfato de magnésio anidro	98 %	Vetec
Ácido salicílico	> 98 %	Reagen
Tiosulfato de sódio	99 %	Vetec
Dicromato de potássio	99 %	Vetec
Iodeto de potássio	99 %	Dinâmica
Solução de Wijs	> 99 %	Dinâmica
Biftalato de potássio	> 99 %	Dinâmica
Hidróxido de potássio	85 %	Vetec
Hidróxido de sódio	99 %	Vetec

5.2 – Coletas (amostragem) dos Óleos Residuais

Inicialmente, foram definidos quatro pontos de coletas: restaurantes localizados no campus da Universidade Federal de Alagoas ou arredores, que foram denominados de **A**, **B**, **C** e **D**. Esses foram os fornecedores dos óleos residuais, que foram coletados semanalmente, num volume mínimo de três litros por coleta, num total de 8 (oito) coletas em cada estabelecimento. As amostras, numeradas segundo o número da coleta (por exemplo, A1, A2, A3, etc.), foram armazenadas em bombonas plásticas para análises posteriores.

5.3 – Caracterizações dos Óleos Residuais

A princípio, foram realizadas análises no sentido de caracterizar os óleos residuais (óleo usado em frituras), com o intuito de utilizá-los como matéria-prima para a produção de biodiesel.

Inicialmente foi realizada uma inspeção visual das amostras, as quais foram submetidas à filtração quando necessário. Em seguida, foram determinados os seguintes parâmetros:

- Índice de acidez;
- Índice de iodo;
- Viscosidade cinemática;
- Massa específica;
- Composição em ácidos graxos.

5.3.1 – Filtração das Amostras

Os óleos residuais foram filtrados sob vácuo com auxílio de funil, kitassato, papel de filtro e com material de fibra vegetal (algodão), para reter todos os resíduos sólidos em suspensão. A princípio, não foram realizadas filtração dos óleos com materiais de custo elevado, devido a questões de viabilidade econômica.

5.3.2 – Índice de Acidez

O objetivo desta análise é determinar, através de uma titulação, a porcentagem de ácidos graxos livres nos óleos residuais.

O índice de acidez é definido como sendo o número de miligramas de hidróxido de potássio ou sódio necessário para neutralizar os ácidos graxos livres de um grama da amostra.

O índice de acidez é uma variável que está intimamente relacionada com a natureza e qualidade da matéria-prima. Buscam-se óleos com baixo índice de acidez visto que os ácidos graxos livres podem reagir com o catalisador (catálise básica) formando sabão e dificultando o processo de separação do produto processado.

Os óleos com teores de acidez acima de 3% (expresso em mg de KOH/g de amostra), apresentam formação de sabão, dificultando o processo de separação do produto processado. Pelo mesmo motivo acima descrito.

O procedimento adotado para determinação do índice de acidez é descrito a seguir de forma simplificado estando o mesmo, de acordo com o método oficial da AOCS. (AOCS - Cd 3d-63, 1997)

Reagentes:

- Solução (1+1) álcool etílico e tolueno P. A.;
- Indicador fenolftaleina 1%;
- Hidróxido de potássio ou de sódio 0,1mol/L ou 0,01 mol/L (padronizado);

Técnica:

O índice de acidez foi determinado pesando cerca de 1 grama de óleo em dois erlenmeyers com capacidade de 125 mL.

Adicionou-se 10 mL da solução (1:1) álcool etílico (C_2H_5OH) e tolueno (C_7H_8) nos erlenmeyers contendo óleo e a um terceiro sem amostra (para que se faça a prova em branco).

Em seguida, adicionou-se 4 gotas de fenolftaleína 1% (indicador de viragem), em todos os erlenmeyers, para que se possa fazer a titulação com hidróxido de sódio (NaOH) ou hidróxido de potássio (KOH) numa concentração de 0,01 mol/L ou 0,1 mol/L.

Obs.: Se a solução titulante for NaOH, será necessário multiplicar o valor encontrado por um fator de correção identificado pelo valor = 1,4. Esse fator é a relação da massa molecular do KOH pela massa molecular do NaOH.

Para os cálculos de índice de acidez, foi utilizado à seguinte expressão (Equação 1):

$$I.A. = \frac{(V - PB) \cdot F \cdot M \cdot (56g/mol\ de\ KOH)\ ou\ (40g/mol\ de\ NaOH)}{P} \quad \textbf{(1)}$$

Onde:

V = volume de NaOH ou KOH gasto pela amostra (mL);

P = massa pesada da amostra (g);

F = fator de correção;

PB = volume gasto na prova em branco;

M = molaridade do NaOH ou KOH;

5.3.2.1 -- Preparação da Solução Titulante de Hidróxido de Potássio (KOH) 0,01 mol/L

Pesou-se em uma balança analítica (SHIMADZU - Modelo AX 200) 5,611 g de Hidróxido de potássio (KOH) e diluiu-se para 1000 mL com água destilada previamente fervida. Homogenizou-se a solução e transferiu-se para um frasco de reagente apropriado e colocou-se o rótulo de identificação no mesmo, e logo após, padronizou-se a solução.

5.3.2.2 -- Padronização da solução de Hidróxido Potássio 0,01 mol/L usando Biftalato de Potássio ($C_8H_5KO_4$) 0,01 mol/L.

Secou-se o biftalato de potássio ($C_8H_5KO_4$) em estufa numa temperatura de 150 a 200 ºC durante 2 horas, em seguida, colocou-se em um dessecador por aproximadamente 30 minutos. Pesou-se em uma balança analítica (SHIMADZU - Modelo AX 200) 0,20422 g de biftalato de potássio e diluiu-se cuidadosamente para não perder massa de soluto, e em seguida, transferiu-se para um balão volumétrico de 100 mL. Preparou-se uma solução de biftalato de potássio 0,01 mol/L e retirou-se alíquotas dessa solução de 25 mL para serem transferidas para cada erlenmeyer, foram utilizados três erlenmeyers. Usou-se solução indicadora de fenolftaleína, para indicar o ponto de viragem. Titulou-se com solução de

hidróxido de potássio. Anotou-se o volume gasto em cada titulação. E em seguida, determinou-se o índice de acidez.

5.3.3 – Índice de Iodo pelo Método de Wijs

O índice de iodo é uma medida do grau de insaturação dos ácidos graxos presentes na gordura, quando as duplas ligações não são "conjugadas" e nem se situam em posições adjacentes à carboxila.

Uma molécula de triglicerídeos, com uma dupla ligação na cadeia hidrocarbonada do ácido oléico, absorverá 1/3 (um terço) do iodo absorvido pela molécula, que apresenta três duplas ligações na cadeia do ácido linolênico.

Sob determinadas condições o iodo pode ser quantitativamente introduzido nas duplas ligações dos ácidos graxos insaturados e triglicerídeos.

Quanto maior o grau de insaturação de um ácido graxo, maior será a sua capacidade de absorção de iodo e conseqüentemente, maior será o índice de iodo. (MORETTO, 1989)

Para cada óleo existe um intervalo de tempo característico do valor do índice de iodo esperado; este valor também está relacionado com o método empregado na sua determinação.

O procedimento adotado para determinação do índice de iodo é descrito a seguir de forma simplificada e está de acordo com o método oficial da AOCS. (AOCS - Cd 1-25, 1997)

Reagentes:

- Solução de Wijs (iodo, ácido acético);
- Solução de iodeto de potássio 10%;
- Clorofórmio;
- Solução indicadora amido 2%;
- Solução de tiosulfato de sódio 0,1 mol/L, padronizado;

Técnica:

Para o início da determinação do índice de iodo, os óleos residuais foram filtrados com papel de filtro, a fim de reter toda umidade e alguma impureza presente.

Logo após, os óleos residuais, pesou-se em uma balança analítica (SHIMADZU - Modelo AX 200) diretamente em erlenmeyers num valor de 0,05 g, para obter um índice de iodo esperado na amostra, numa faixa de 80-106 (estimativa para os óleos que utilizou-se).

Adicionou-se 3 mL de clorofórmio para solubilizar as amostras nos erlenmeyers contendo óleo e um terceiro sem amostra (para que se faça a prova em branco). Com o auxílio de uma pipeta volumétrica, adicionou-se 10 mL de solução de Wijs.

Após agitação, o frasco reservou-se em local escuro, com temperatura entre 20 e 30°C. (com o tempo de repouso das amostras de 2 horas se o índice de iodo esperado for acima de 150, e de 1 hora se for abaixo de 150).

Decorrido o tempo, removeu-se os frascos do local de repouso e, adicionou-se 8 mL de iodeto de potássio (KI) 10% e 60 mL de água destilada para que sejam feitas as titulações com a solução de tiosulfato de sódio 0,1 mol/L, sob vigorosa agitação até que a coloração da amostra quase desapareça.

Após a coloração amarelada ter se tornado mais clara, adicionou-se aproximadamente 1 mL de indicador amido 2% e a titulação continuou-se até que a fase inferior mudasse de coloração rosa para incolor.

Para se calcular o índice de iodo na amostra, utilizou-se a seguinte expressão (Equação 2):

$$I.I. = \frac{(PB - A)\cdot N\cdot F\cdot 12{,}69}{P} \qquad \textbf{(2)}$$

Onde:

PB = volume gasto na prova em branco;
A = volume gasto do titulante;
M = Molaridade [0,1 mol/L de tiossulfato de sódio ($Na_2S_2O_3$)];
F = fator de correção;
P = peso da amostra de óleo em gramas;

5.3.3.1 -- Preparação da solução de iodeto de potássio 10%

Pesou-se 10 g de iodeto de potássio em um béquer devidamente limpo numa balança analítica (SHIMADZU - Modelo AX 200) e em seguida, transferiu-se o iodeto de potássio para um balão de 100 mL e completou-se o volume com água destilada.

5.3.3.2 -- Preparação da Solução de Tiosulfato de Sódio ($Na_2S_2O_3.5H_20$) 0,1 mol/L.

Pesou-se em uma balança analítica (SHIMADZU - Modelo AX 200) 24,819 g de tiosulfato de sódio e diluiu-se para 1000 mL com água destilada previamente fervida. Homogeneizou-se a solução e transferiu-se para um frasco de reagente apropriado e colocou-se o rótulo de identificação no mesmo. E em seguida, padronizou-se a solução.

5.3.3.3 -- Padronização da solução de Tiosulfato de sódio 0,1 mol/L usando dicromato de potássio.

Secou-se o dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) em estufa por 150 à 200 ºC durante 1 hora, em seguida colocou-se em um dessecador por aproximadamente 30 minutos. Pesou-se 0,5880 g de dicromato de potássio e diluiu-se cuidadosamente para não perder massa de soluto, e transferiu-se para um balão volumétrico de 100 mL. Com auxílio de uma pipeta volumétrica, transferiu-se 10 ml da solução para um erlenmeyer devidamente limpo. Colocou-se com auxílio de uma pipeta graduada 6 mL de ácido clorídrico 3 mol/L. Pesou-se 3 g de iodeto de potássio (KI) e diluiu-se com 30 mL de água destilada. Adicionou-se 1 mL de solução indicadora de amido 2%. E em seguida, titulou-se com solução de Tiosulfato de Sódio 0,1 mol/L.

5.3.3.4 -- Preparação da solução de Ácido Clorídrico 3 mol/L

Em uma proveta de 500 mL, mediu-se 250 mL de água destilada e transferiu-se para um béquer contendo água destilada. Mediu-se em uma pipeta 124,2 mL de ácido clorídrico

(HCl) concentrado e transferiu-se para um béquer contendo água destilada. Com o auxílio de um bastão de vidro, homogeneizou-se a solução. Esperou-se a solução esfriar, depois de esfriada, transferiu-se para um balão volumétrico de 500 mL e completou-se o volume com água destilada.

5.3.3.5 -- Preparação da Solução indicadora de Amido 2%

Em um béquer de 100 mL, pesou-se em uma balança analítica (SHIMADZU - Modelo AX 200) 2,0 g de amido e 0,2 g de ácido salicílico. Dissolveu-se ambos em 100 mL de água destilada fervente, em seguida, homogeneizou-se a solução e transferiu-se para um frasco de reagente apropriado e colocou-se o rótulo de identificação no mesmo.

5.3.4 – Viscosidade Cinemática

A viscosidade cinemática das amostras determinou-se com viscosímetro de Ostwald marca Cannon-Fenske, na temperatura de 38 °C, que é a temperatura da resolução ANP 07/2008, mantida constante por um banho de viscosidade cinemática (Figura 5).

Colocou-se cerca de 7 mL de amostra no viscosímetro e determinou-se o tempo de escoamento desta amostra (em segundos). Admite-se um erro relativo de 2% para essa metodologia. (LOVE, 1977)

Para se calcular a viscosidade cinemática de cada amostra, utilizou-se a seguinte expressão (Equação 3):

Cálculo:

$$\upsilon\left(cSt\right) = t \times K \qquad \textbf{(3)}$$

Onde:

υ = viscosidade cinemática (cSt)

t = tempo de escoamento indicados no viscosímetro (s)

K = constante do viscosímetro

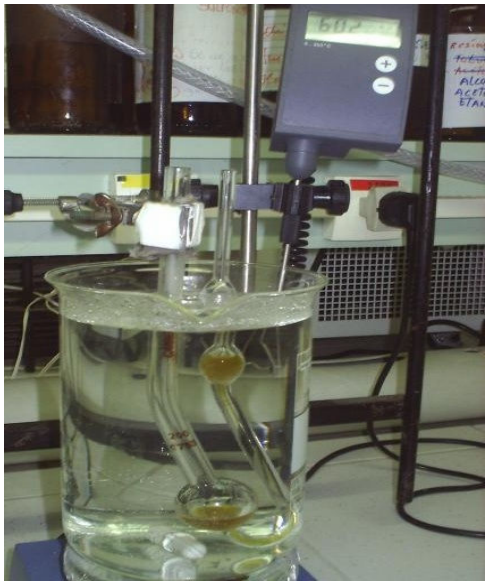


Figura 5: Sistema para determinação da viscosidade cinemática.

5.3.5 – Determinação da Massa Específica

A massa específica das amostras foi determinada segundo a norma ASTM D-4052, utilizando–se um densímetro digital da Anton Paar, modelo DMA 35n, como mostrada Figura 6. A leitura realizou-se diretamente no visor do equipamento a 20ºC em g/cm^3. Para cada amostra tomou-se três valores de massa específica e obteve-se a média dos valores.

Figura 6: Sistema para determinação da massa específica.

5.3.6 – Determinação da Composição em Ácidos Graxos

As cadeias de ácidos graxos representam 95% da composição dos triglicerídeos, e além de serem determinantes na classificação entre óleos e gorduras, são responsáveis pela diversificação entre óleos vegetais. Os ácidos graxos diferem basicamente um do outro pelo comprimento da cadeia constituída por átomos de carbono e hidrogênio, pelo número e posição das duplas ligações e são classificados de acordo com estes parâmetros. (http://www.biodieselbrasil.com.br)

Como o presente trabalho trata da utilização de óleos residuais para a produção local de biocombustíveis alternativos (biodiesel), é importante caracterizar esses óleos em termos de sua composição em ácidos graxos. Os resultados da composição de ácidos graxos dos vários óleos servirão como indicativo do(s) tipo(s) de óleo(s) vegetal(is) utilizado(s) originalmente.

Essa composição foi determinada por cromatografia gasosa após utilização da técnica de derivação, que consiste em transformar os óleos em seus respectivos ésteres metílicos de forma analítica para possibilitar sua detecção por cromatografia gasosa (ISO 5509-78), utilizando uma coluna polar. Esses resultados foram obtidos a partir da colaboração com o Grupo de Síntese e Análise Orgânica do Curso de Química da ULBRA (Universidade Luterana do Brasil).

A aparelhagem e as condições cromatográficas empregadas foram:

- Cromatógrafo 3400 CX da VARIAN, com coluna cromatográfica capilar, fase polar de polietilenoglicol, comprimento de 30 m.

- Condições operacionais:

Temperatura do Injetor: 240 °C; temperatura do Detector: 250 °C; programação de Temperatura na coluna: 150 °C durante 1 min.; 12 °C/min. até 240 °C, durante 21,5 min.; volume de Amostra: 0,5 μL.

5.4 – Obtenção e Caracterização do Biodiesel

5.4.1 – Reação de Transesterificação

A aparelhagem foi constituída por um balão de fundo redondo, de volume total de 250 mL acoplado a um condensador de refluxo. O sistema reacional foi mantido sob refluxo e agitação magnética, na temperatura de refluxo do álcool (aproximadamente 60 °C para o metanol e 80 °C para o etanol), por tempos determinados (Figura 7). O tempo de reação foi de 1 hora e de 2 horas, tanto para catalisadores ácidos e básicos.

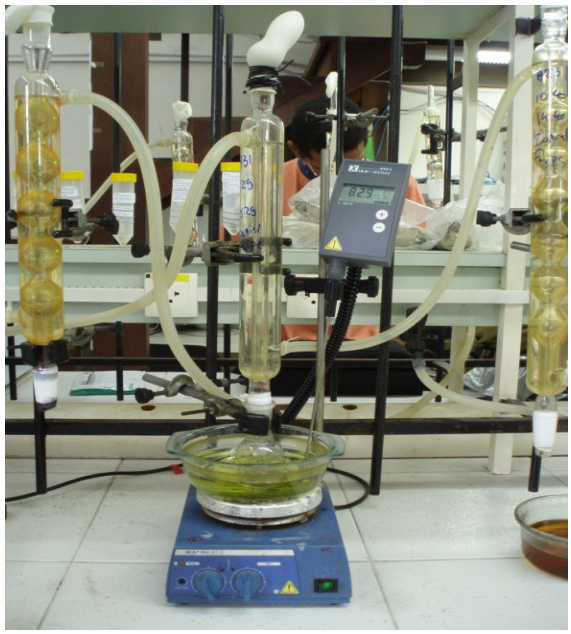


Figura 7: Balão de vidro acoplado a um condensador de refluxo.

No balão foi introduzida uma quantidade determinada de catalisador que foi dissolvida no álcool. Depois foi adicionado o óleo residual já filtrado. Após o tempo de reação determinado, o álcool foi recuperado por destilação, e os produtos de reação foram transferidos para um funil de decantação, para a separação do éster formado da glicerina. Esse foi neutralizado e posteriormente lavado três vezes com salmoura e/ou água.

O rendimento do biodiesel foi determinado por cromatografia gasosa (CG) e expresso em termos de percentagens (%) de FAMEs ou FAEEs (ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos) formados. Antes da caracterização cromatográfica a amostra foi seca na presença de sulfato de magnésio ($MgSO_4$) como agente dessecante e centrifugada (10 min/2500 rpm).

5.4.2 – Determinação do Rendimento em Biodiesel

Para determinação do rendimento (%) em biodiesel, a caracterização dos ésteres metílicos ou etílicos foi efetuada empregando a técnica de cromatografia gasosa (CG). Os produtos obtidos da reação de transesterificação foram analisados por cromatografia gasosa usando um instrumento VARIAN CP 3800 equipado com um detector FID (Flame Ionization Detection) e uma coluna capilar curta de 2,3 m. A temperatura do detector foi de 250 °C e a do injetor de 240 °C. A temperatura do forno foi programada de 150 até 260 °C a uma taxa de aquecimento (rampa) de 10 °C/min. O trioctanoato de glicerila (tricaprilina) foi usado como padrão interno e o gás Hidrogênio, de alta pureza (99,95 %), usado como gás de arraste. Alíquotas de amostras (1μL) foram injetadas e os ésteres metílicos de ácidos graxos (FAMEs) ou os ésteres etílicos de ácidos graxos (FAEEs) quantificados usando um método de padrão interno, conforme Equação (4).

$$\%\ \text{FAMEs ou}\ \%\ \text{FAEEs} = \frac{m_{\text{tricaprilina}} \times A_B \times f_{\text{tricaprilina}}}{A_{\text{tricaprilina}} \times m_s} \qquad \textbf{(4)}$$

Onde:

m tricaprilina = massa de padrão interno
A_B = área dos picos dos FAMEs ou FAEEs
f tricaprilina = fator de resposta
A tricaprilina = área do padrão interno
m_s = massa de amostra

5.4.2.1 -- Preparo da Solução do Padrão Interno Trioctanoato de Glicerila

Para adição do padrão interno trioctanoato de glicerila em amostras provenientes da alcoólise do óleo de soja preparou-se, uma solução com concentração igual a 0,08 g de trioctanoato de glicerila por mL de solução, empregando-se o hexano como solvente.

5.4.2.2 -- Preparo das Amostras para Injeção no Cromatógrafo

O rendimento em ésteres de ácidos graxos (% FAMEs ou % FAEEs) foi quantificado na presença de trioctanoato de glicerila, que foi usado como padrão interno. Aproximadamente 0,15 g dos produtos obtidos na alcoólise dos óleos residuais foram pesados em um frasco. Em seguida, adicionou-se a essa massa 1 mL de solução de trioctanoato de glicerila (0,08 g/mL). Dessa solução foi injetado 0,1 μL no cromatógrafo e as áreas dos picos dos compostos foram integradas. O rendimento (% de ésteres de ácidos graxos) foi calculado pela Equação (4), mostrada anteriormente, no Capítulo 5 (sub-item 5.4.2).

5.4.3 – Determinação do Rendimento Reacional (Rendimento de Processo)

O rendimento reacional foi determinado pela comparação da massa inicial de óleo, empregada na reação de transesterificação, e a massa da fase recuperada após a reação. Cabe salientar que essa massa recuperada pode conter o biodiesel formado, bem como triglicerídeos não reagidos, monoglicerídeos e diglicerídeos. A determinação desse rendimento de processo visa avaliar perdas ocorridas durante a reação oriundas, por exemplo, de dificuldades de purificação, perdas em paredes do reator, etc.

5.4.4 – Determinação de Propriedades Físico-Químicas do Biodiesel

Foram determinadas viscosidade e massa específica, conforme metodologia descrita em **5.3.4** e **5.3.5**.

O ponto de fulgor foi determinado conforme metodologia descrita a seguir.

5.4.5 – Determinação do Ponto de Fulgor

Este método determina a menor temperatura na qual a amostra, ao ser aquecido pela aplicação de uma chama sob condições controladas, gera uma quantidade de vapores que se inflamam. Tem aplicação a óleos e gorduras animais ou vegetais.

O equipamento utilizado foi Model APM-7 da marca TANAKA (Figura 8).

A princípio, foi cheio o copo com a amostra de modo que o alto menisco estivesse exatamente na linha de enchimento, foi colocada a tampa no copo e acoplada corretamente. Foi introduzido o termômetro e suspendido de modo que o fundo do bulbo estive-se exatamente 1,75 dentro (4,45 cm) abaixo do nível da borda do copo, que corresponde ao nível da superfície mais baixa da parcela da tampa dentro da borda.

Acendeu-se a chama do teste e ajustou-se de modo que o tamanho fosse de um grânulo aproximadamente 5/32 (quatro milímetros) no diâmetro.

A função utilizada foi o modo especial (A/SPE), esta modalidade é usada medindo o ponto flash aproximado de amostra de ponto flash previsto desconhecido. Esta modalidade é mais rápida do que o método do prescrito em ASTM D93, pois, o mesmo só é utilizado quando é previsto o seu ponto de fulgor.

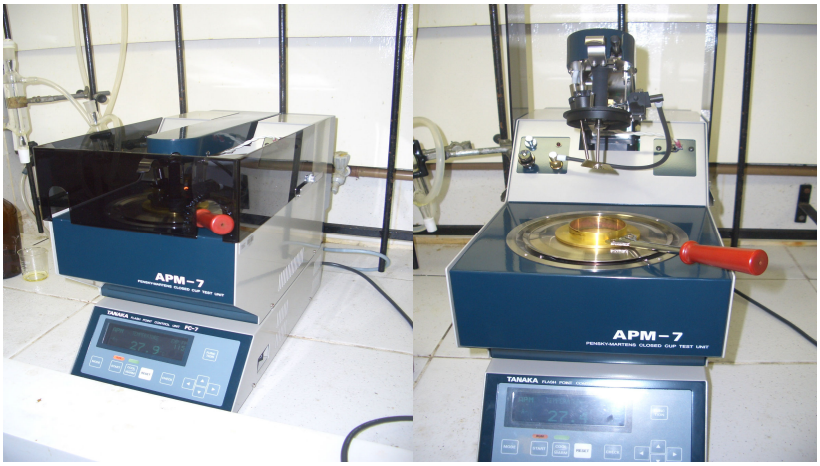


Figura 8: Aparelho empregado para determinação do ponto de fulgor das amostras.

6 – Resultados e Discussões

Este trabalho visa ampliar a discussão sobre a qualificação de óleos residuais afim de realizar reações de transesterificação dos mesmos para a obtenção do biodiesel. No âmbito desse estudo foram determinados, para as amostras de óleos de fritura obtidas por coleta em diferentes estabelecimentos (restaurantes), os seguintes parâmetros: índice de acidez, índice de iodo, viscosidade cinemática, massa específica e composição em ácidos graxos.

6.1 – Qualificação dos Óleos de Fritura

6.1.1 – Considerações sobre a coleta e aspecto visual das amostras

Conforme comentado anteriormente, as amostras de óleo de fritura foram coletadas semanalmente, no campus da Universidade Federal de Alagoas ou arredores, e foram denominados de **A**, **B**, **C** e **D**. A seguir seguem algumas informações sobre os restaurantes fornecedores das amostras, que por questões éticas não serão citados.

*Restaurante **A***

Possui fogão industrial e o óleo é utilizado uma vez por fritura em uma frigideira. A temperatura utilizada no processo de fritura não foi informada.

*Restaurante **B***

Possui fogão industrial e o óleo é utilizado uma vez por fritura quando for peixe. No caso de fritura de carne ou galinha, o óleo é reaproveitado e o mesmo só é descartado dependendo de sua cor. A temperatura de fritura é mantida em 300°C (através do controlador de temperatura do fogão).

*Restaurante **C***

Emprega fritadeira elétrica com capacidade de 15 L com temperatura de fritura entre 210 e 240°C. O óleo é trocado de 15 em 15 dias, e durante esse período o volume de óleo é mantido pela adição de óleo novo.

*Restaurante **D***

Possui fogão industrial e o óleo é utilizado uma vez por fritura. A temperatura de fritura é mantida a 280°C (através do controlador de temperatura do fogão).

A seguir (Figura 9) são apresentadas fotos das amostras coletadas nos diferentes estabelecimentos.

Restaurante (A)

Restaurante (B)

Restaurante (C)

Restaurante (D)

Figura 9: Aspecto visual dos óleos residuais coletados nos quatro restaurantes selecionados para esse estudo.

6.1.2 -- Composição em ácidos graxos

Os ácidos graxos foram identificados mediante comparação entre os cromatogramas obtidos para as amostras e para os padrões de óleo de coco, soja e mamona. As análises foram realizadas em duplicata, sendo que os resultados abaixo se referem à média de dois resultados para cada amostra.

Nas Tabelas 2 a 5, estão apresentados os resultados de composição percentual de ácidos graxos para as amostras coletadas nos restaurantes selecionados para esse estudo.

Tabela 2: Composição % de ácidos graxos para as amostras coletadas no restaurante A.

	A1	**A2**	**A3**	**A4**	**A5**	**A6**	**A7**	**A8**
Mirístico	0,72	0,47	0,55	0,73	-----	0,71	-----	1,02
Palmítico	15,22	16,11	15,73	15,94	11,27	13,45	14,85	18,88
Palmitolêico	1,70	3,75	4,08	1,72	-----	1,69	3,69	2,27
Esteárico	5,33	3,43	3,64	5,21	3,06	4,85	4,48	7,72
Oléico	26,79	28,10	30,22	28,92	20,32	22,44	28,34	36,78
Linoléico	44,96	43,56	41,01	42,46	57,70	50,78	43,84	30,59
Linolênico	5,30	4,59	4,78	5,02	7,66	6,10	4,81	2,76

Tabela 3: Composição % de ácidos graxos para as amostras coletadas no restaurante B.

	B1	**B2**	**B3**	**B4**	**B5**	**B6**	**B7**	**B8**
Mirístico	0,64	0,82	0,56	0,66	0,57	0,55	0,56	-----
Palmítico	17,68	19,65	16,53	16,18	15,59	17,67	16,79	14,96
Palmitolêico	3,86	4,52	2,80	4,51	2,84	2,67	3,01	1,33
Esteárico	4,18	5,06	4,34	4,53	4,30	5,62	4,82	4,97
Oléico	31,11	31,85	29,27	30,08	28,17	32,44	31,39	28,01
Linoléico	38,58	34,66	41,81	39,80	43,69	37,60	39,35	45,79
Linolênico	3,96	3,46	4,70	4,26	4,86	3,46	4,11	4,94

Tabela 4: Composição % de ácidos graxos para as amostras coletadas no restaurante C.

	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8
Laúrico	0,51	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Mirístico	1,44	0,33	0,64	0,45	-----	-----	0,45	-----
Palmítico	14,90	13,30	21,78	16,38	12,74	14,80	14,09	14,88
Palmitolêico	1,38	0,46	0,39	0,38	0,44	0,60	0,73	1,68
Esteárico	4,03	3,61	4,16	4,05	3,28	4,31	3,88	4,02
Oléico	24,70	23,76	23,27	24,04	23,92	25,94	25,65	26,60
Linoléico	47,61	52,42	44,73	49,51	53,40	49,55	50,02	47,63
Linolênico	5,45	6,13	5,05	5,20	6,22	5,12	5,19	5,21

Tabela 5: Composição % de ácidos graxos para as amostras coletadas no restaurante D.

	D1	D2	D3	D4	D5	D6	D7	D8
Mirístico	-----	-----	-----	0,21	0,28	0,39	-----	-----
Palmítico	12,10	19,23	12,48	11,59	11,85	12,47	12,11	12,66
Palmitolêico	-----	-----	-----	0,35	0,46	0,92	0,45	1,09
Esteárico	2,90	3,83	3,18	3,22	3,24	3,09	3,56	3,66
Oléico	21,03	19,18	20,71	20,53	20,54	20,95	21,85	21,90
Linoléico	57,20	50,99	56,56	56,69	56,33	55,42	55,84	54,44
Linolênico	6,78	6,78	7,07	7,43	7,31	6,77	6,21	6,27

Após a análise da composição em ácidos graxos, podemos verificar que eles apresentam, de uma maneira geral, cerca de 80% de ácidos graxos insaturados, com predominância do ácido linoléico (40-55%) e ácido oléico (20-30%), sendo que dos ácidos graxos saturados a predominância é a do ácido palmítico (15-20%). Os óleos residuais (óleos de frituras) analisados, praticamente, não contêm ácido mirístico e láurico. Esse último só foi detectado na amostra C1, em uma porcentagem muito baixa.

Esses resultados são um forte indicativo de que óleos convencionais (como óleo de soja) estão sendo empregados majoritariamente nos processos de fritura, nos estabelecimentos investigados. A composição típica em ácidos graxos para o óleo de soja é apresentada na Tabela 6, para fins comparativos.

Tabela 6: Composição % de ácidos graxos para o óleo de soja (CAMPBEL, 1999)

Composição em ácidos graxos (%)	
Palmítico	11,00
Esteárico	4,00
Oléico	24,00
Linoléico	54,00
Linolênico	7,00

Cabe salientar, que se óleos e gorduras animais - como por exemplo banha - estivessem presentes nessas amostras de óleo de fritura, seria num pequeno teor, pois o teor de saturados não foi significativamente alterado.

6.1.3 – Índice de Acidez

A importância de se determinar esse índice, para os óleos de frituras, antes da realização da reação de transesterificação é analisar a qualidade do óleo para obtenção do biodiesel.

Para obtenção dos resultados do índice de acidez foi seguida a metodologia descrita no capítulo 5 (sub-item 5.3.2). A Tabela 7 mostra os valores do índice de acidez, para as várias amostras coletadas nos estabelecimentos A, B, C e D, em mg de KOH/g.

Tabela 7: Índice de acidez das amostras analisadas (I.A= mg de KOH/ g)

Amostra (A)	Amostra (B)	Amostra (C)	Amostra (D)
$\mathbf{A_1}$= 0,712	$\mathbf{B_1}$= 1,192	$\mathbf{C_1}$= 0,680	$\mathbf{D_1}$= 0,481
$\mathbf{A_2}$= 0,534	$\mathbf{B_2}$= 0,950	$\mathbf{C_2}$= 0,454	$\mathbf{D_2}$= 0,291
$\mathbf{A_3}$= 0,614	$\mathbf{B_3}$= 0,663	$\mathbf{C_3}$= 0,712	$\mathbf{D_3}$= 0,467
$\mathbf{A_4}$= 0,682	$\mathbf{B_4}$= 1,268	$\mathbf{C_4}$= 1,393	$\mathbf{D_4}$= 0,683
$\mathbf{A_5}$= 0,322	$\mathbf{B_5}$= 0,990	$\mathbf{C_5}$= 0,761	$\mathbf{D_5}$= 0,575
$\mathbf{A_6}$= 0,492	$\mathbf{B_6}$= 1,034	$\mathbf{C_6}$= 1,452	$\mathbf{D_6}$= 0,495
$\mathbf{A_7}$= 0,567	$\mathbf{B_7}$= 0,931	$\mathbf{C_7}$= 1,209	$\mathbf{D_7}$= 0,478
$\mathbf{A_8}$= 0,653	$\mathbf{B_8}$= 0,703	$\mathbf{C_8}$= 1,234	$\mathbf{D_8}$= 0,654

Para uma melhor visualização desses resultados, eles são apresentados na forma de gráfico (Figura 10).

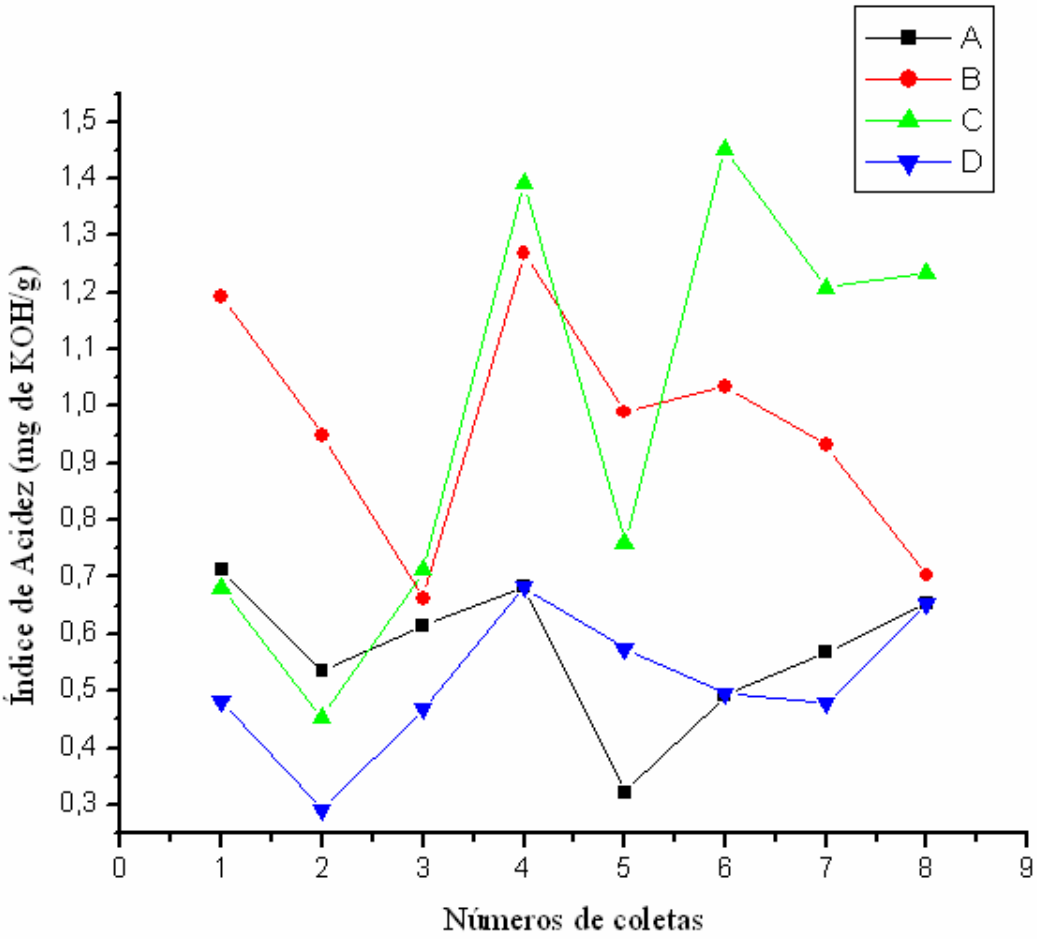


Figura 10: Índice de acidez para as amostras coletadas nos quatro restaurantes.

De uma maneira geral, os óleos B e C (como mostrados no gráfico da Figura 10) apresentam os maiores valores de índices de acidez em relação os outros óleos, além de uma maior variabilidade entre as amostras.

Os altos valores do índice de acidez da amostra C, observados a partir da segunda coleta em relação aos demais, podem ser atribuídos ao fato do mesmo ser usado em altas temperaturas, variando entre 210 a 240 °C, em uma fritadeira elétrica com capacidade de 15 L (litros) associado ao tempo prolongado de utilização. O óleo era trocado em 15 e 15 dias, e a adição de óleo novo era feita sempre que necessária, para manter o nível constante na fritadeira (segundo informações obtidas no referido estabelecimento). O aumento da acidez indica o desenvolvimento de reações hidrolíticas, com a produção de ácidos graxos livres, e conseqüentemente, levando a um aumento do índice de acidez.

Estudos com óleos aquecidos por longos períodos, sob temperaturas extremamente elevadas, demonstraram que os produtos resultantes contém mais de 50% de compostos polares, que são os produtos de degradação do triglicerídeos (polímeros, dímeros, ácidos graxos livres, diglicerídeos e ácidos graxos oxidados). Óleos com altos teores de compostos polares provocam severas irritações do trato gastrointestinal, diarréia, redução no crescimento e, em alguns casos, mortes de animais em laboratório (BILLEK *et al,* 1985).

As amostras A e D, que apresentaram um índice de acidez relativamente baixo em relação aos demais, eram, segundo informações obtidas nos estabelecimentos de coleta, utilizadas somente durante um dia.

Para que se tenha um resultado satisfatório em uma transesterificação em presença de catalisadores básicos, os óleos devem possuir baixo teor de ácidos graxos livres, pois esses durante o processo de transesterificação podem reagir com o catalisador formando produto saponificado, diminuindo a eficiência do processo reacional. Segundo a literatura, o ideal é que o teor de ácidos graxos livres seja inferior a 3% expresso em % de ácido oléico (o que corresponde a aproximadamente 6,000 mg KOH/g). (FERRARI *et al,* 2005)

Baseados nisso, podemos afirmar que todos os óleos coletados podem ser utilizados para obtenção de biodiesel, pela rota de transesterificação em presença de catalisadores básicos, pois os valores de índice de acidez são inferiores ao valor citado acima.

6.1.4 -- Índice de iodo

Com relação ao índice de iodo, quanto maior a insaturação de um ácido graxo, maior será a sua capacidade de absorção de iodo (maior índice de iodo). Moléculas com valores elevados de índice de iodo são menos estáveis quimicamente podendo provocar inconvenientes devido a oxidações, degradações e polimerização.

Além disso, no caso de óleos de fritura, esse índice pode ser um indicativo do estado do óleo em termos de oxidação térmica, processo favorecido em operações que envolvem altas temperaturas.

A Tabela 8 mostra os valores do índice de iodo das amostras A, B, C e D em g I_2/100 g e o gráfico da Figura 11 ilustra a variabilidade desses valores.

Tabela 8: Índice de iodo das amostras analisadas (g I_2/ 100 g).

Amostra (A)	Amostra (B)	Amostra (C)	Amostra (D)
A_1= 110,82	B_1= 112,46	C_1= 116,35	D_1= 148,55
A_2= 115,28	B_2= 105,47	C_2= 126,20	D_2= 139,01
A_3= 113,51	B_3= 113,82	C_3= 132,98	D_3= 140,57
A_4= 111,07	B_4= 107,89	C_4= 135,57	D_4= 138,37
A_5= 132,40	B_5= 112,42	C_5= 127,43	D_5= 133,44
A_6= 122,52	B_6= 102,29	C_6= 114,54	D_6= 121,95
A_7= 110,68	B_7= 106,43	C_7= 117,33	D_7= 125,89
A_8= 86,49	B_8= 114,16	C_8= 114,48	D_8= 132,75

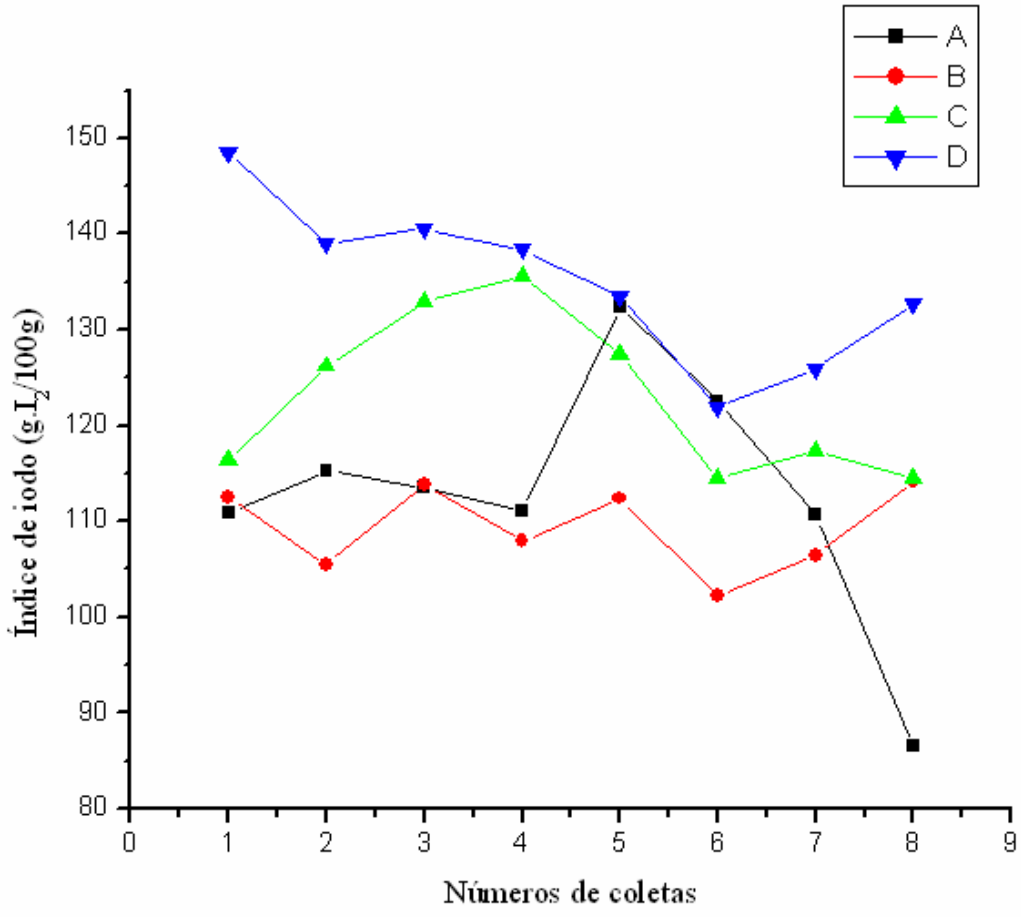


Figura 11: Índice de iodo para as amostras coletadas nos quatro restaurantes.

Os valores típicos de índice de iodo (II) esperados para uma amostra de óleo de soja refinado situam-se entre 120-141 g I_2/ 100 g (www.campestre.com.br; 2008). Em alguns casos, os valores de II obtidos para as diversas amostras analisadas, mostram que com o aquecimento ocorre uma redução nesse parâmetro, indicando a ocorrência de reações que são

favorecidas nas condições de uso (aquecimento, reutilização, etc.), conforme apresentado na revisão bibliográfica (PLANK, 1994)

Vale salientar que a amostra B apresentou a menor variabilidade nesse parâmetro, indicando condições de utilização mais reprodutíveis.

6.1.5 -- Viscosidade cinemática

A Tabela 9 e a Figura 12 mostram os valores da viscosidade cinemática obtidas a 38 °C.

Tabela 9: Resultados da viscosidade cinemática a 38 ºC (cSt)

Coleta→ Amostras↓	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**
A	37,46	36,86	36,15	37,8	34,65	36,75	36,48	39,4
B	39,83	42,52	39,48	39,3	39,26	39,41	39,04	37,39
C	41,81	41,77	52,2	51,15	42,86	47,55	50,25	41,28
D	34,98	35,93	37,35	34,3	34,84	36,48	36,075	35,58

Em alguns casos observa-se valores superiores aos esperados para um óleo de soja refinado, a 38ºC é de 32,6 cSt (PRASAD, SRIVASTANA, 2000). Como a composição em ácidos graxos, já discutida anteriormente, é um forte indicativo de que o óleo de soja está sendo utilizado majoritariamente, essa evolução nos valores de viscosidade, principalmente para as amostras B e C, podem ser um indicativo da ocorrência de reações de rancidez oxidativa, gerando espécies de maior massa molecular (PLANK, 1994).

Vale ressaltar que as amostras da série C apresentaram os maiores valores de viscosidade cinemática. Como comentado anteriormente, essas amostras são usadas em altas temperaturas, variando entre 210 a 240 °C, em uma fritadeira elétrica durante um longo tempo, tal condição favorece as reações discutidas acima.

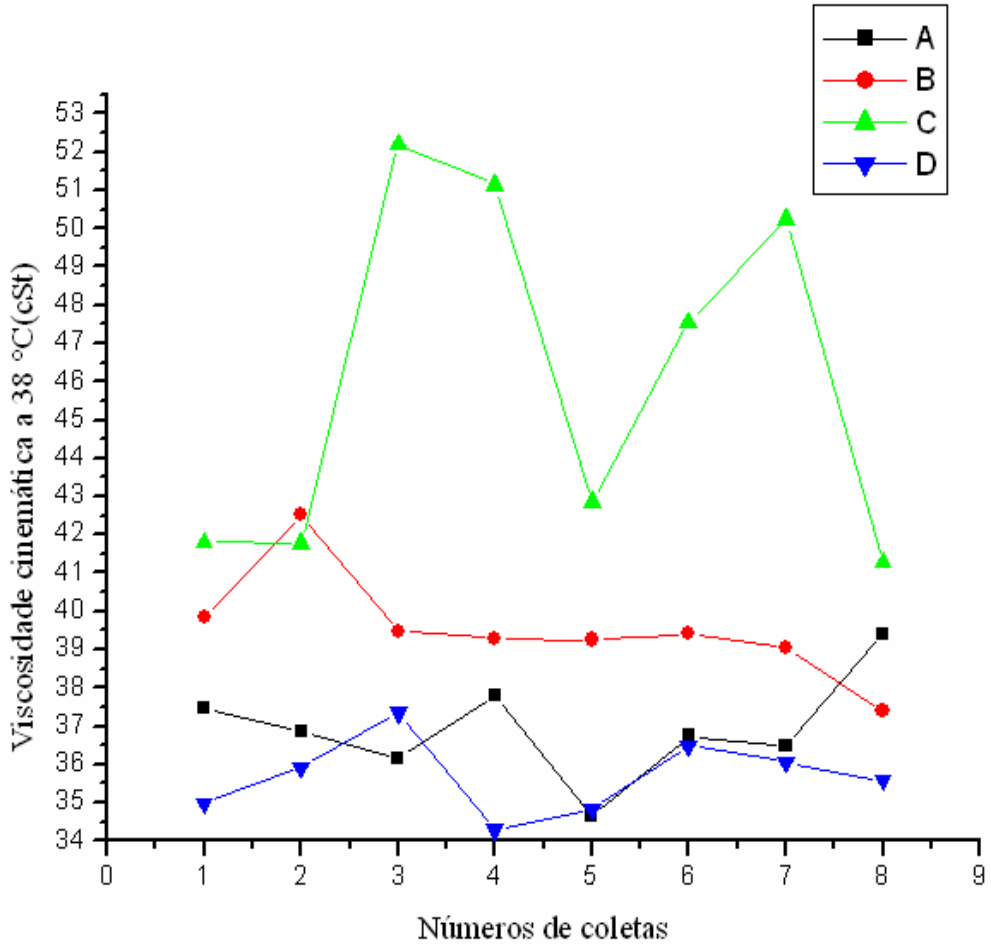


Figura 12: Viscosidade cinemática a 38 °C (cSt) para as amostras coletadas nos quatro restaurantes.

6.1.6 -- Massa específica

Os óleos residuais coletados foram analisados e os valores de suas massas específicas estão relacionados na Tabela 10, segundo a norma ASTM D4052 determinada a 20 °C em g/cm^3. A massa específica esperada para um óleo de soja refinado é de 0,914 g/cm^3.

Tabela 10: Massa específica (em g/cm^3) para as amostras coletadas nos quatro restaurantes.

Coleta→ Amostras↓	1	2	3	4	5	6	7	8
A	0,9181	0,9183	0,9181	0,9177	0,9206	0,9217	0,9118	0,9163
B	0,9187	0,9191	0,9186	0,9181	0,9199	0,9177	0,9179	0,9196
C	0,9226	0,9229	0,9256	0,9279	0,9236	0,9239	0,9257	0,9215
D	0,9213	0,9211	0,9209	0,9206	0,9214	0,9218	0,9200	0,9221

Os resultados da Tabela 10 são melhores avaliados através do gráfico mostrado na Figura 13. Como pode ser observado, os valores de massa específica estão variando da mesma maneira que os demais parâmetros avaliados. Observa-se que a amostra C apresentou uma massa específica superior a todos os outros, e isso pode ser atribuído as condições mais enérgicas de utilização no processo de fritura, como já mencionado.

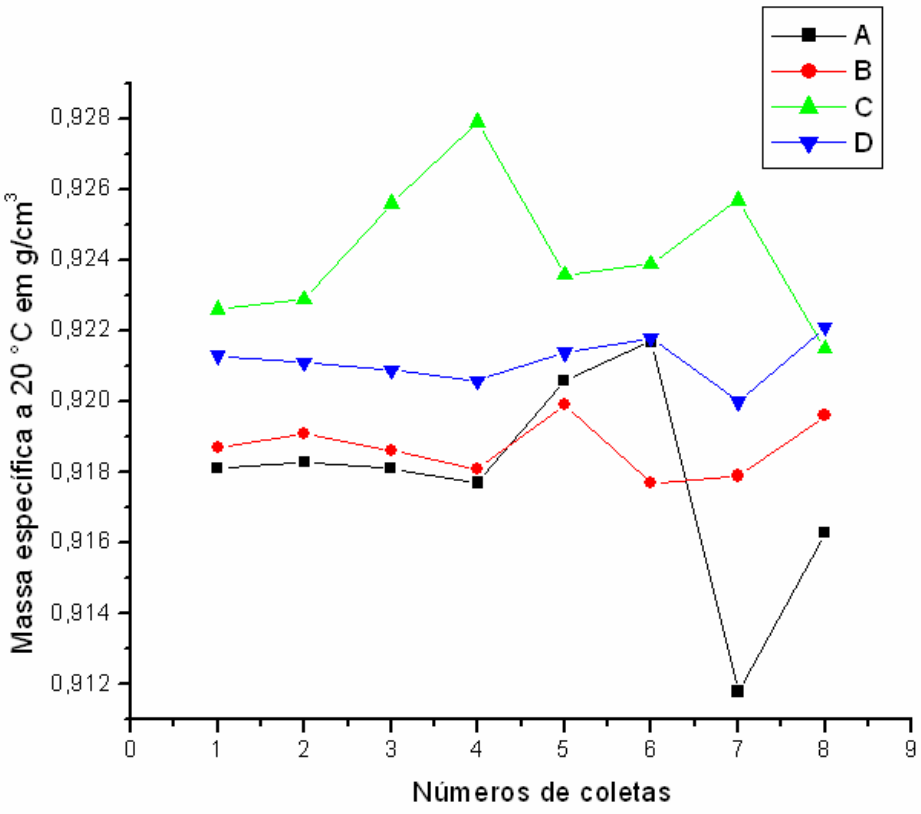


Figura 13: Massa específica a 20 °C em g/cm^3 das amostras coletadas.

6.2 – Obtenção e Caracterização de Biodiesel

Após o estudo de qualificação dos óleos vegetais apresentado acima, selecionou-se algumas amostras para obtenção de biodiesel pela rota ácida e básica. As amostras selecionadas foram àquelas coletadas nos estabelecimentos C e D, considerando que C apresentou a maior variabilidade de resultados e os maiores valores entre os diversos parâmetros avaliados, como já discutidos anteriormente. Já as amostras coletadas no estabelecimento D apresentaram pouca variabilidade e foram empregadas aqui para fins comparativos.

A escolha das amostras referentes às coletas C_2, C_6, D_2 e D_4 foi baseada no fato dessas representarem valores máximos e mínimos, no que diz respeito ao Índice de Acidez, em mg de KOH/ g (**C_2**= 0,454; **C_6**= 1,452; **D_2**= 0,291 e **D_4**= 0,683).

A denominação das amostras, dos diferentes biocombustíveis obtidos, segue a seguinte regra:

$$B/A_n \text{ (Met ou Et) (Bas ou Ac)}$$

Onde: B = biodiesel

A_n = amostra e nº da coleta

Met = metanol

Et = etanol

Bas = catálise básica

Ac = catálise ácida.

Por exemplo: B/C_2MetBas é um biodiesel obtido da amostra C_2, pela metanólise em presença de catalisador básico.

Inicialmente, a obtenção de biodiesel foi conduzida por transesterificação básica (catalisador NaOH) empregando-se metanol ou etanol como agentes de alcóolise, a 60ºC e ou 80ºC respectivamente, em tempos de 1 ou 2 horas de reação. A relação molar álcool:óleo:catalisador empregada foi de 6:1:0,2.

Na Tabela 11 estão apresentados os resultados do rendimento em biodiesel (% de FAMEs) e o rendimento reacional, para a metanólise das amostras de óleo de fritura.

Tabela 11: Resultados do rendimento em biodiesel (% de FAMEs) e do rendimento reacional, para a metanólise das amostras de óleo de fritura, em presença de NaOH.

Amostra	Tempo (h)	Rendimento de processo (% em massa)	Rendimento em biodiesel (% FAMEs)
B/D_4MetBas	1	98,7	97,8
B/D_4MetBas	2	85,7	91,2
B/D_2MetBas	1	95,9	> 98,0
B/D_2MetBas	2	97,4	95,8
B/C_6MetBas	1	> 99,0	88,9
B/C_6MetBas	2	98,6	90,6
B/C_2MetBas	1	94,2	90,2
B/C_2MetBas	2	94,9	> 98,0

Os resultados obtidos, de rendimento em biodiesel e de rendimento de processo são bastante satisfatórios, considerando que os óleos de fritura foram empregados sem tratamentos prévios, com exceção da operação de filtração.

Não foram observadas dificuldades acentuadas na purificação do biodiesel, o que pode ser traduzido pelos elevados rendimentos de processo.

Porém os resultados de etanólise (Tabela 12) não foram tão satisfatórios, pois apesar dos bons rendimentos em biodiesel, os rendimentos de processo foram inferiores aos observados para a metanólise. Isso pode estar relacionado à maior solubilidade do etanol no meio reacional, conferindo uma maior dificuldade na purificação do biodiesel, conduzindo a maiores perdas de processo.

Tabela 12: Resultados do rendimento em biodiesel (% de FAEEs) e do rendimento reacional, para a etanólise das amostras de óleo de fritura, em presença de NaOH.

Reação	Tempo (h)	Rendimento de processo (% em massa)	Rendimento em biodiesel (% FAEEs)
B/C_6EtBas	1	78,6	13,40
B/C_6EtBas	2	67,0	86,95
B/D_4EtBas	1	82,7	> 98,00
B/D_4EtBas	2	49,5	> 98,00

A obtenção de biodiesel também foi conduzida por metanólise, em presença de catalisador ácido (H_2SO_4) e os resultados são apresentados na Tabela 13. Como esperado para óleos com composição em ácidos graxos convencional, a catálise ácida é bem menos eficiente que a básica em termos de rendimento em biodiesel (MENEGHETTI *et al*, 2006; MENEGHETTI *et al*, 2006 a). Apesar dos baixos rendimentos em FAMEs, os rendimentos de processo foram muito bons.

Devido a esses baixos rendimentos em FAMEs, a obtenção de biodiesel por etanólise não foi avaliada via catálise ácida.

Tabela 13: Resultados do rendimento em biodiesel (% de FAMEs) e do rendimento reacional, para a metanólise das amostras de óleo de fritura.

Amostra	Tempo (h)	Rendimento de processo (% em massa)	Rendimento em biodiesel (% FAMEs)
B/D_4MetAc	1	96,8	2,35
B/D_4MetAc	2	97,3	7,95
B/D_2MetAc	1	96,2	3,65
B/D_2MetAc	2	95,2	7,50
B/C_6MetAc	1	83,9	3,05
B/C_6MetAc	2	94,4	4,25
B/C_2MetAc	1	93,7	1,60
B/C_2MetAc	2	93,8	7,90

Algumas propriedades do biodiesel metílico foram avaliadas para amostras escolhidas em função de terem apresentado os maiores teores em éster, dentre todas as obtidas. Na Tabela 14 estão apresentados os resultados obtidos, comparativamente às normas EN14214, ASTM D6751 (ambas aplicáveis a biodiesel metílico), e à Resolução ANP nº 07 de 19/03/2008 (que especifica o B100 etílico ou metílico).

A determinação da viscosidade a 40ºC se reveste de importância, pois fornece informações de como o combustível fluirá dentro do motor, garantindo que o escoamento e a fluidez sejam adequados para o bom funcionamento do veículo. Os valores de massa específica estão relacionados ao grau de pureza do biodiesel e os valores de ponto de fulgor estão relacionados principalmente a questões de segurança, pois com o aquecimento o biodiesel pode emitir gases inflamáveis. Essa emissão pode gerar riscos de incêndio e explosão durante armazenagem e transporte.

A partir da análise dos resultados, podemos observar que a exceção do teor de éster observado nas amostras testadas, os valores atendem as especificações constantes nas normas EN14214, ASTM D6751 e Resolução nº 07/2008 da ANP.

As amostras B/C_6MetBas e B/C_2MetBas apresentaram teor de éster inferior ao especificado, porém atendem os demais parâmetros.

Tabela 14: Resultados da caracterização físico-química de amostras de biodiesel metílico, obtido a partir de óleo de fritura, em presença de NaOH.

	B/D_4MetBas	**B/D_2MetBas**	**B/C_6MetBas**	**B/C_2MetBas**	**EN14214**	**ASTM D6751**	**Resolução ANP 07/2008**
Teor de éster (% em massa; valor mínimo)	97,8	>98,0	88,9	90,2	96,5	(b)	96,5
Viscosidade 40ºC (cSt)	4,3	4,4	4,8	4,7	3,5-5,0	1,9-6,0	3,0-6,0
Densidade 20ºC (kg/m3)	882	882	886	883	860-900 (a)	(b)	850-900
Ponto de Fulgor (ºC; valor mínimo)	190,0	190,0	(c)	190,0	120,0	130,0	100,0

(a) determinado a 15ºC
(b) propriedade não especificada por essa norma
(c) ensaio não realizado.

7 – Conclusão

Neste trabalho foram realizados estudos das principais propriedades físico-químicas dos óleos de frituras, como índice de acidez, índice de iodo, viscosidade cinemática, massa específica e composição em ácidos graxos.

A importância de determinarmos estas propriedades, antes da realização da reação de transesterificação é analisar a qualidade do óleo para obtenção do biodiesel. Através dos resultados obtidos, referentes a essas propriedades, é possível constatar os óleos de frituras analisados, de uma maneira geral, estão numa faixa aceitável, não comprometendo sua utilização para obtenção de biodiesel.

A obtenção de biodiesel foi conduzida por catálise básica e ácida, na presença de metanol ou etanol, como agentes de alcoólise. Os melhores resultados, em termos de rendimento em éster, foram obtidos para a metanólise conduzida em presença de catalisador básico. Cabe salientar que bons resultados, em termos de rendimento, foram obtidos na proporção 6:1 álcool:óleo, sem a necessidade de utilização de grandes excessos de álcool.

Porém, os resultados aqui apresentados permitem visualizar uma possibilidade concreta da utilização de óleos de fritura como matéria-prima para a obtenção de biodiesel, inclusive se a coleta seja realizada em pequenos estabelecimentos.

Vale ressaltar que é muito importante que se determine a qualidade dos óleos residuais, para garantir que os processos industriais de fabricação de biodiesel ocorram de forma adequada e com a devida viabilidade econômica.

8 – Perspectivas

A utilização de biodiesel como combustível tem apresentado um potencial promissor no mundo inteiro. Em primeiro lugar, pela sua enorme contribuição ao meio ambiente, com a redução qualitativa e quantitativa dos níveis de poluição ambiental, e, em segundo lugar, como fonte de energia renovável em substituição ao óleo diesel e outros derivados do petróleo.

Existe a necessidade de um estudo mais aprofundado das condições reacionais, para obtenção de biodiesel, bem como dos testes de caracterização desses (incluindo, por exemplo, ensaios de estabilidade à oxidação).

Estudos demonstram que vale a pena reutilizar o óleo descartado de frituras para a produção de biodiesel. Com isso, fica identificado um destino mais adequado a este resíduo que, no Brasil, é desprezado e parcialmente aproveitado de maneira muitas vezes inadequada.

9 – Referências Bibliográficas

AOCS. OFFICIAL METHOD Cd 3d-63. Formerly Cd 3a-63. Reapproved, 1997.

AOCS OFFICIAL METHOD Cd 1-25. Withdraum (Historical Interest Only), 1997.

ARELLANO, D. B; *Óleos & Grãos* 1993, 13, 10.

BILLEK. G. Heated fats in the diet. In: PADLEY, F. B.; PODMORE. J. (Eds). The role of fats in human nutrition. Chicester: Ellis Horwood, 1985. Cap. 12, p. 163 – 172.

BOUAID, A.; MARTINEZ, M.; ARACIL, J.; Long storage stability of biodiesel from vegetable and used frying oils. Fuel 86; 2596-2602, 2007.

CAMPBEL, E. Food Fats and Oils, Tecnical Committee of the Institute of Shortening and Edible Oils,1999, 32.

CORMA, A. Inorganic Solid Acids and their use in hydrocarbon reactions, Chem. Rev. 1995, 95, 559 – 624.

COSTA NETO, P. R.; FREITAS, R. J. S.; *Boletim CEPPA* 1996, 14, 163.

COSTA NETO, P. R.; ROSSI, L. F. S. Produção de Biocombustível Alternativo ao Óleo Diesel Através da Transesterificação de Óleo de Soja Usado em Frituras. In: *Revista QUÍMICA NOVA*, n.23, ano 4, 2000. p. 531.

D'ARCE, M. A. B. R. *Matérias-primas oleaginosas e biodiesel*. ESALQ/USP, setor de açúcar e álcool, 2005.

ENCIMAR, J. M.; GONZÁLEZ, J. F.; RODRÍGUEZ-REINARES, A.; Ethanolysis of used frying oil. Biodieselpreparation and characterization. Fuel Processing Technology, 88, 513-522, 2007.

FANGRUI M, M. A. H.; *Biodiesel production: a review*. Bioresource Technology, 70:1-15, 1999.

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, V.28, n.1, 19-23, 2005.

FUKUDA, H.; KONDO. A.; NODA, H. J, Biosci Bioeng. 92 (2001) 405.

GEORGOGIANNI, K. G.; KONTOMINAS, M. G.; TEGOU, E.; AVLONITIS, D.; GERGIS, V., Biodiesel Production: Reaction and Process Parameters of Alkali-Catalyzed Transesterification of Waste Frying Oils. Energy & Fuels, 21, 3023-3027, 2007.

HOLANDA, A. *Biodiesel e Inclusão Social*. Brasília: Câmara dos Deputados, 2004.

LOTERO, E., Y. LIU, D.E. LOPEZ, K. SUWANNAKARN, D.A. BRUCE, and J.G.J. GOODWIN, Synthesis of Biodiesel *via* Acid Catalysis, *Ind. Eng. Chem. Res. 44*:5353–5363 (2005).

LIMA, J. R.; GONÇALVES, L. A. C. In: Anais do Simpósio sobre Qualidade Tecnológica e Nutricional de Óleos e Processos de Frituras; Sociedade Brasileira de Óleos e Gorduras; São Paulo, SP, p. 144; 1997.

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

LOVE, D. J.; J. Oil. Col. Chem. Assoc., 1977, 60, 214.

MEHER, L. C. , SAGAR, D. VIDYA & NAIK, S. N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification – a review. Renew Sustain Energy Rev, 10; 248 – 268 2006.

MENDES, A. P. C. S. *et al*., *Emprego de Óleos Vegetais Para Fins Carburantes***.** Belo Horizonte: Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais (CETEC). 1989.

MENEGHETTI, 2006 - MENEGHETTI, S.M.P.; MENEGHETTI, M.R.; WOLF. C.R.; SILVA, E.C.; LIMA, G.E.S.; COIMBRA, M.A.; SOLETTI, J.I.; CARVALHO, S.H.V.; *J. Am. Oil Chem. Soc*., *83(9)*, 819-822, 2006.

MENEGHETTI, 2006a - MENEGHETTI, S.M.P., MENEGHETTI, M.R., WOLF. C.R., SILVA, E.C., LIMA, G.E.S., SILVA, L.L., SERRA, T.M., CAUDURO F., OLIVEIRA L.G.; *Energy & Fuels*, *20*, 2262-2265, 2006.

MINISTÉRIO DA INDÚSTRIA E DO COMÉRCIO, MIC; *Óleos Vegetais – Experiência de Uso Automotivo Desenvolvida pelo Programa OVEG I*; Secretaria de Tecnologia Industrial; Coordenadoria de Informações Tecnológicas; Brasília, DF, 1985.

MINISTÉRIO DA INDÚSTRIA E DO COMÉRCIO, MIC; *Produção de Combustíveis Líquidos a Partir de Óleos Vegetais*; Secretaria de Tecnologia Industrial; Coordenadoria de Informações Tecnológicas; Brasília, DF, 1985.

MORETTO, E ; F, R.; *Óleos e gorduras Vegetais: Processos e análises*. 2. ed. Florianópolis. Universidades Federais de Santa Catarina, 1989.

MUNIYAPPA, P. R., BRAMMER, S. C. & NOUREDDINI, H., Improved conversion of plant oils and animal fats into biodiesel and co-product, Bioresource Technology 56, 19-24, 1996

NATIONAL BIODIESEL BOARD; In: *Anais do Congresso Internacional de Biocombustíveis Líquidos*; Instituto de Tecnologia do Paraná; Secretaria de Estado da Ciência, Tecnologia e Ensino Superior; Curitiba, PR, 19 a 22 de julho, p. 42; 1998.

PIYAPON, I. K.; JEYASHOKE, N.; KANIT, K.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* 1996, 73, 471.

PLANK, C.; LORBEER, E.; *J. Chromatogr*. 1994, 683, 95.

PRASAD, R.; SRIVASTANA, A.; Triglycerides-based diesel fuels. Renewable & Sustainable Energy Reviews, 4, 111-133, 2000.

RABELO, I. D. *Estudo de desempenho de combustíveis convencionais associados a biodiesel obtido pela transesterificação de óleo usado em fritura***.** Dissertação de Mestrado. Curitiba: CEFET – Centro Federal de Educação Tecnológica do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Tecnologia. 2001.

REVISTA BIODIESELBR. *Óleo de cozinha com enorme potencial para atender as usinas, essa matéria prima pode entrar em sua era de ouro com biodiesel*. Ano 1, Nº 4, pg. 16 – 23, Abr/Mai 2008.

SCHUCHARDT, U.; SERCHEL, R.; VARGAS, R. M.; *J. Braz. Chem. Soc.* 1998, *9*, 199.

WEISZ, P. B.; HAAG, W.O.; RODEWALD, P. G.; "Catalytic production of high-grade fuel (gasoline) from biomass compounds by shape-selective catalysis". Science 1979.

WRIGHT, H. J.; SEGUR, J. B.; CLARK, H. V.; COBURN, S. K.; LANGDON, E. E.; DUPUIS, R. N., Oil Soap 21 (1944) 145.

www.biodieselbr.com, acessado em 10/03/08

www.biodieselbrasil.com.br/Livreto%2002-2006.pdf, acessado em 01/04/08
www.biodiesel.gov.br, acessado em 28/03/07

www.campestre.com.br; acessado em maio de 2008

www.mme.gov.br, acessado em 14/07/2008

www.prodam.sp.gov.br, acessado em 26/03/07

www.unicamp.br/unicamp/unicamp_hoje/ju/maio2003/ju213pg11a.html, acessado em 28/03/07

ZHENG, S.;KATES, M.; DUBÉ, M. A.; MCLEAN, D. D; Acid-catalyzed production of biodiesel from waste frying oil. Biomass and Bioenergy, 30, 267-272, 2006.