

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
COORDENAÇÃO DE QUÍMICA
CURSO DE BACHARELADO E LICENCIATURA EM QUÍMICA

WELLINGTON DOUGLAS RAMOS FERNANDES

**PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DE
ÓLEO DE FRITURA RESIDUAL**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

PATO BRANCO

2011

WELLINGTON DOUGLAS RAMOS FERNANDES

**PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DE ÓLEO DE FRITURA
RESIDUAL**

Trabalho de conclusão de curso, apresentado à Comissão de Diplomação do Curso de Bacharelado em Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), Campus Pato Branco, como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Química.

Orientador: : Ms Edilson da Silva Ferreira

TERMO DE APROVAÇÃO

O trabalho de diplomação intitulado **Produção de Biodiesel a partir de óleo de fritura residual** foi considerado APROVADO de acordo com a ata da banca examinadora N° **ATA008B2** de 2011.

Fizeram parte da banca os professores.

Ms. Edilson da Silva Ferreira

Pedro Paula Pereira

Ms. Mauro Vestena

AGRADECIMENTOS

Agradeço a minha família por sempre me apoiar.

Ao meu orientador, Ms. Edilson da Silva Ferreira, pela dedicação e ajuda na formulação deste trabalho.

A UTFPR por ceder o laboratório de química para serem realizadas as práticas.

RESUMO

Neste trabalho foi utilizado óleo de soja residual (fritura) para a produção do biodiesel. Escolheu-se a transesterificação alcalina com catalisador homogêneo (NaOH), por ser a mais usada atualmente. Para uma melhor formulação foi utilizado um planejamento fatorial 2^3 , tendo como variáveis a concentração do catalisador, razão molar álcool:óleo e a temperatura. O Objetivo foi de produzir biodiesel com um rendimento aceitável e com qualidade, propiciando-o para seu uso como combustível, seguindo as normas especificadas pela agência nacional do petróleo. Obteve-se 6 amostras de biodiesel sendo que o melhor rendimento foi de 73,9%.

Palavras-chave: Óleo de fritura residual. Biodiesel. Catalisador. Temperatura.

ABSTRACTS

In this work we used residual soybean oil (frying) for biodiesel production. Chose to transesterified with homogeneous catalyst (NaOH), for being the most used nowadays. For a better formulation was used a factorial design 2^3 , as variables catalyst concentration, molar ratio alcohol: oil and temperature. The goal was to produce biodiesel with an acceptable yield and quality, enabling it to use as fuel, according to the standards specified by the national oil agency. Obtained a sample of six biodiesel being the best yield of 73.9%.

Keywords: Waste cooking oil. Biodiesel. Catalyst, Temperature.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação de um triacilglicerídeo	14
Figura 2 – Reação de esterificação	15
Figura 3 - Etapas da transesterificação	16
Figura 4 - Consumo de diesel fóssil no Brasil	18
Figura 5 - Fluxograma da produção do biodiesel	22
Figura 6 - Preparação do biodiesel	25
Figura 7- Decantação do biodiesel.....	26
Figura 8 - Obtenção do biodiesel(a) e da glicerina(b).	26
Figura 9 - Aquecimento do biodiesel na estufa.	27
Figura 10 - Teste de viscosidade	28
Figura 11 - Reação de saponificação.....	31
Figura 12 – Amostras do biodiesel	35
Figura 13 - Gráfico de Pareto padronizado para o rendimento	35
Figura 14 - Efeitos primários e secundários	36
Figura 15 - Superfície de resposta estimada.....	37

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Variáveis do planejamento fatorial 2 ³	24
Tabela 2 - Estudos efeitos das variáveis do planejamento fatorial 2 ³	25
Tabela 3 – Densidade do Biodiesel.....	29
Tabela 4 - Índice de ácidos graxos livres (AGL) e índice de acidez (IA) determinados para o biodiesel	31
Tabela 5 - Viscosidade das amostras de biodiesel	32
Tabela 6 - Umidades e voláteis do biodiesel.....	33
Tabela 7 - Rendimento do biodiesel.....	34

LISTA DE SIGLAS

AGL	Ácidos Graxos Livres
ANP	Agência Nacional do Petróleo
AOCS	American Oil Chemists Society
CNPE	Conselho Nacional de Políticas Energéticas
IA	Índice de acidez
HCl	Ácido Clorídrico
NaOH	Hidróxido de Sódio
NSDB	National Soydiesel Development Board
NBB	National Biodiesel Board
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
2 REFERENCIAL TEÓRICO	14
2.1. TRIACILGLICERÍDEOS	14
2.2 ESTERIFICAÇÃO	14
2.3 REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO	15
2.4 DIESEL.....	17
2.5 BIODIESEL	18
2.6 ÓLEO DE FRITURA.....	20
3 METODOLOGIA	22
3.1 COLETA DO ÓLEO DE FRITURA	22
3.2 FILTRAGEM DO ÓLEO DE FRITURA	23
3.3 CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO	23
3.3.1 Teor de ácidos graxos livres.....	23
3.3.2 Índice de acidez	23
3.3.3 Densidade e massa do óleo	24
3.6 PREPARO DO ETÓXIDO DE SÓDIO	24
3.7 PRODUÇÃO DO BIODIESEL	24
3.8 DECANTAÇÃO	26
3.9 AQUECIMENTO DO BIODIESEL	27
3.10 DETERMINAÇÃO DA VISCOSIDADE	27
3.11 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE UMIDADE E VOLÁTEIS	28
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	29
4.1 DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE.....	29
4.2 DETERMINAÇÃO DOS ÁCIDOS GRAXOS LIVRES E ÍNDICE DE ACIDEZ.....	30
4.2.1 Óleo de fritura.....	30
4.2.2 Biodiesel.....	31
4.3 VISCOSIDADE DO BIODIESEL.....	32
4.4 UMIDADE E VOLÁTEIS.....	33
4.5 RENDIMENTO BIODIESEL	34
CONCLUSÕES	38
REFERÊNCIAS	40
ANEXOS	44

Anexo 1- ANP: Portaria n° 255, de 15 de setembro de 2003.....	45
---	----

1 INTRODUÇÃO

Desde o período da revolução industrial iniciada na Inglaterra em meados do século XVIII, a demanda mundial por energia vem crescendo constantemente. Hoje uma grande fonte de energia, são provenientes de combustíveis fósseis, um dos problemas destes tipos de fontes de energias é que além de serem limitadas elas possuem um alto teor de emissão de poluentes. Contudo com o crescimento da pressão mundial pelo desenvolvimento de tecnologia menos poluentes, de origem não fóssil, derivados de fonte renováveis, há uma grande pressão para a criação de combustíveis renováveis, como o biodiesel que tem o objetivo de substituir o óleo diesel, na matriz energética mundial (PENTEADO, 2005).

A matéria prima para a obtenção do biodiesel pode ser óleos de oleaginosas, gorduras de origem animal e também óleos de frituras. O processo químico mais utilizado para a produção do biodiesel é a transesterificação. Hoje uma das matérias primas em questão está se tornando cada vez mais visada que é o óleo de fritura, devido ao crescimento no consumo de comidas fritas, resultado de uma modificação dos hábitos alimentares, sociais, econômicas e tecnológicas (POZO-DÍEZ, 1995). Esse aumento no consumo de comidas frita fez com que surgisse um grande problema, o óleo de fritura após ser usado por um determinado tempo se torna um resíduo de difícil descarte que muitas vezes não se tem um destino correto. (TEIXEIRA, 2004).

Cada litro de óleo despejado no esgoto tem capacidade para poluir cerca de um milhão de litros de água. Além disso, essa contaminação prejudica o funcionamento das estações de tratamento de água. O acúmulo de óleos e gorduras nos encanamentos pode causar entupimentos, refluxo de esgoto e até rompimentos nas redes de coleta. Fora da rede de esgoto, a presença de óleos nos rios cria uma barreira que dificulta a entrada de luz e a oxigenação da água, comprometendo assim, a base da cadeia alimentar aquática e contribui para a ocorrência de enchentes. Fazendo com que se torne um resíduo indesejável e muito prejudicial ao meio ambiente. (WERNECK, 2011)

A reciclagem permite que alguns materiais possam ser reprocessados, e assim possibilitando a sua redução residual, conservando os recursos naturais, economizando energia e diminuindo a poluição do ar, da água, e do solo (VALLE, 2004). Com isso uma alternativa viável para tentar minimizar os problemas causados

pelos óleos residuais é realizar a sua reciclagem, usando-o como matéria prima para a produção de biodiesel. Fato que ocorreu neste trabalho que visou produzir biodiesel a partir de óleo de fritura residual, pois este se não descartado de forma correta pode causar vários problemas tanto econômicos como ambientais.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1. TRIACILGLICERÍDEOS

Para a produção de biodiesel, geralmente utiliza-se como matéria prima óleos ou gorduras animais. Quimicamente os óleos e gorduras animais são constituídos principalmente de moléculas de triacilglicerídeos, as quais são formadas por três ácidos graxos de cadeias longa ligados na forma de ésteres a uma molécula de poliálcool, geralmente um glicerol. Esses ácidos graxos variam na extensão da cadeia carbônica, na orientação e posição das ligações duplas (MORETTO, 1998). Os triacilglicerídeos, também chamados de triglicerídeos, podem ser representados como na figura 1 abaixo:

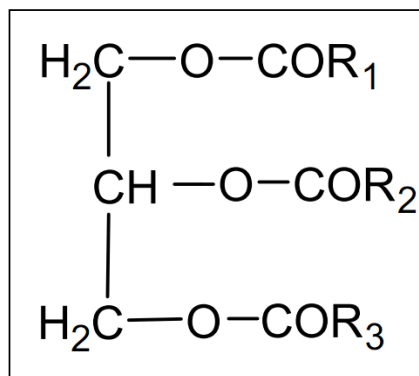


Figura 1 - Representação de um triacilglicerídeo
 Autor: FERNANDES, W.D.R

2.2 ESTERIFICAÇÃO

Em 1985 Emil Fischer descobriu que os ésteres podem ser formados pelo aquecimento de um ácido carboxílico em solução alcoólica, contendo uma pequena quantidade de um ácido forte, como os ácidos inorgânicos, que tem o objetivo de catalisar a reação. Na reação para a formação dos ésteres ocorre uma reação de substituição nucleofílica do grupamento acila de um ácido carboxílico com um álcool. O ácido forte protona o átomo de oxigênio do grupo carbonila, tornando o ácido carboxílico mais eletrofílico e mais reativo com isso há uma maior facilidade, para o álcool atacar e de se liberar a água. (MUSGUEIRA, 2006). Resumidamente a

esterificação é a reação de um ácido carboxílico com um álcool, em presença de um catalisador, gerando como produto éster e água (SOLOMONS, 2009). Conforme a figura 2 abaixo:

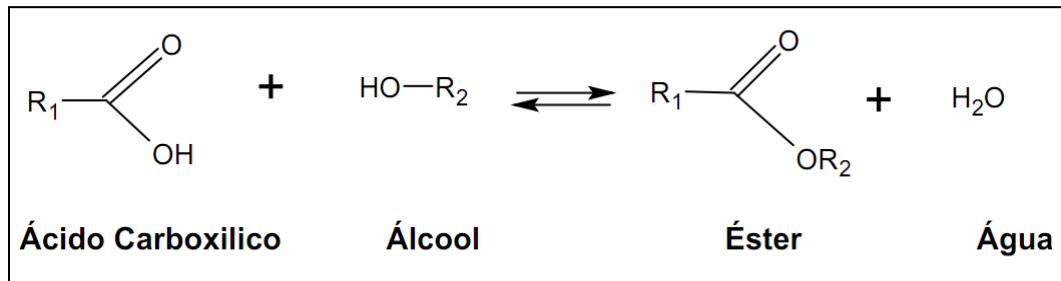


Figura 2 – Reação de esterificação
 Autor: FERNANDES, W.D.R.

2.3 REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO

O biodiesel pode ser obtido através de uma reação química chamada de transesterificação, que de um modo geral é a reação de um óleo ou gordura com um álcool de cadeia curta em presença de um catalisador, com isso produzindo um novo éster e subprodutos. A reação completa de transesterificação dos óleos vegetais e gorduras são compostas de uma sequência de três reações reversíveis e consecutivas, em que os monoglicerídeos e diglicerídeos são os intermediários (DANTAS, 2006) As etapas da transesterificação podem ser conferida na figura abaixo:

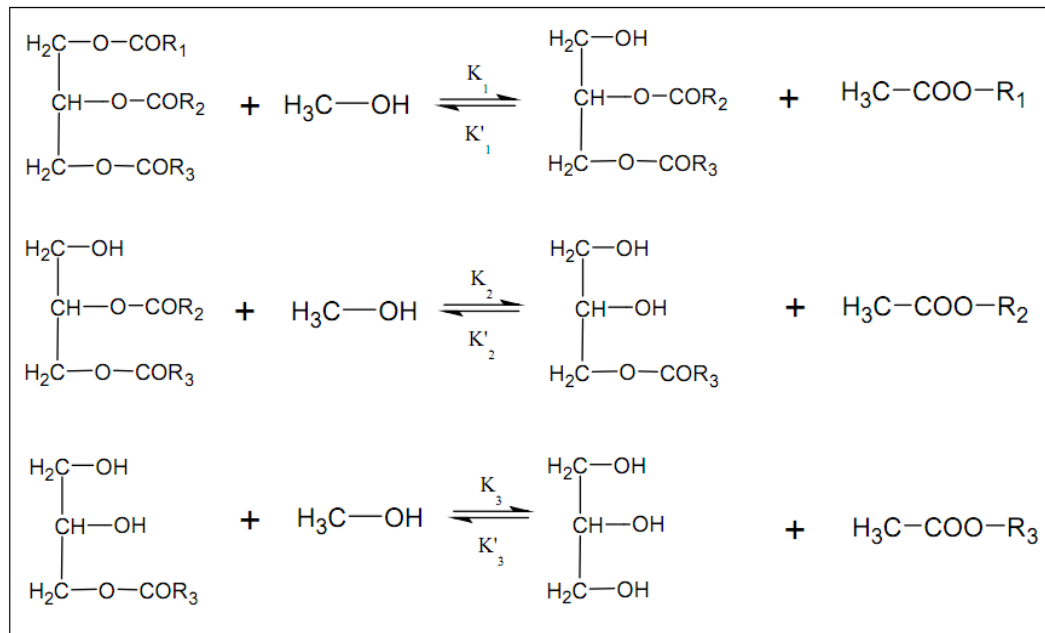


Figura 3 - Etapas da transesterificação
Autor: FERNANDES, W.D.R.

A relação entre a esterificação e a transesterificação é que esta reação química consiste na conversão de um éster em outro éster. (RABELO, 2001), O qual o éster inicial, normalmente um triglicerídeo, sofre uma substituição de sua glicerina por três moléculas de um monoálcool de cadeia curta, surgindo assim um novo éster (ARAÚJO, 2005).

Em termos de combustível a finalidade do processo de transesterificação é diminuir a viscosidade do óleo, sendo uma maneira mais barata para transformar as cadeias ramificadas da estrutura do óleo em moléculas menores diminuindo sua viscosidade e se assemelhar com a do diesel, o qual é uma condição necessária para a sua combustão em motor movido a diesel (DEMIRBAS, 2008).

Com relação aos catalisadores, a transesterificação pode ser realizada tanto em meio ácido quanto em meio básico, este último promove um rendimento maior que o catalisador ácido, observando-se maior rendimento e seletividade, além de apresentar menores problemas relacionados à corrosão dos equipamentos. Os catalisadores básicos mais eficientes para esse propósito são KOH e NaOH. (FERRARI, 2005). Sendo o NaOH o mais utilizado por possuir um menor custo.

Para aumentar o rendimento e permitir a formação de uma fase separada de glicerol, adiciona-se excesso de agente transesterificante (álcool primário de cadeia curta) de acordo com Costa Neto et al (2000) a reação de síntese geralmente empregada em nível industrial utiliza uma razão molar de óleo: álcool 1:6 ou

superior, devido ao caráter reversível da reação. Também, para que resulte em uma transesterificação satisfatória, os óleos devem possuir baixo teor de ácidos graxos livres e estudos de Knothe et al (2006), mostram que o conteúdo de ácidos graxos livre do óleo vegetal deve ser inferior a 0,5%, porém até 5% a reação poderá ser realizada com catalisadores alcalinos, mas uma quantidade adicional de catalisador deverá ser adicionada para compensar a perda para a reação de saponificação (FERRARI, 2005),(GERIS, 2007).

2.4 DIESEL

O óleo diesel é um combustível derivado do petróleo formando principalmente por hidrocarbonetos, e em baixas concentrações por enxofre, nitrogênio e oxigênio. Este combustível pode ser selecionado de acordo com as características de ignição e de escoamento. O diesel provem da destilação do petróleo e contem de 12 a 22 átomos de carbono, é utilizado para gerar energia e movimentar maquinas e motores de grande porte, em motores de combustão interna e ignição por compressão. A produção de óleo diesel é feita a partir do refino do petróleo, pelo processo inicial de destilação fracionada, a temperatura entre 260°C e 340°C, a essa temperatura podem ser agregadas outras frações como a nafta, o querosene e o gasóleo, resultando no diesel. (SILVEIRA, 2006).

O consumo do diesel no Brasil pode ser dividido em três grandes setores: o de transportes, representando mais de 79% do total consumido; o agropecuário, representado cerca de 14% do consumo; e o de transformação, que utiliza o produto na geração de energia elétrica e corresponde a cerca de 4% do consumo total de diesel.(BEN, 2008). O gráfico a seguir mostra o consumo de diesel no Brasil.

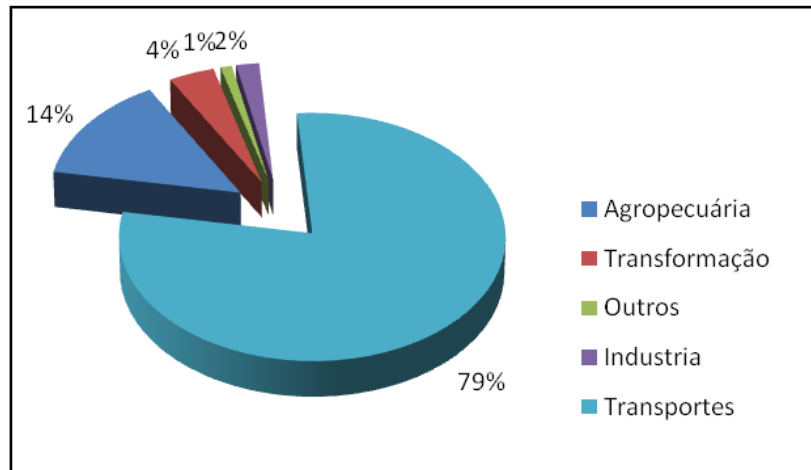


Figura 4 - Consumo de diesel fóssil no Brasil

Fonte: Balanço Energético Nacional, Ministério de Minas e Energia 2008

Um dos principais problemas da utilização do óleo diesel é o teor de enxofre apresentado. O enxofre é um elemento químico extremamente indesejável para o meio ambiente e também para os motores diesel, pois durante a combustão, o trióxido de enxofre, ao se juntar com água, forma o ácido sulfúrico, que corrói partes metálicas do motor. (CARDOSO, 2006)

2.5 BIODIESEL

O biodiesel é um combustível biodegradável derivado de fontes renováveis, obtido por diferentes processos tais como, o craqueamento e a transesterificação. (BRITO, 2008). As matérias primas mais utilizadas são gorduras animais e óleos vegetais. No Brasil, encontramos diversas espécies de vegetais que podem fornecer óleos para gerar este combustível como: mamona, dendê, girassol, babaçu, amendoim, pinhão manso e soja, dentre outras. (RAMOS, 2000). O biodiesel pode substituir total ou parcialmente o óleo diesel em motores ciclodiesel automotivos (de caminhões, tratores, camionetas, automóveis, etc) ou estacionários (geradores de eletricidade, de calor e etc). Podendo ser usado puro ou misturado ao diesel em diversas proporções. A mistura de 2% de biodiesel ao diesel de petróleo é chamada de B2 e assim sucessivamente, até o biodiesel puro, denominado B100. Segundo a Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005, biodiesel é definido como 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 combustíveis de origem fóssil". (BIODIESEL, 2010).

Uma das vantagens, do ponto de vista ambiental, do biodiesel, quando utilizado na sua forma pura em relação aos combustíveis de origem fóssil é a redução da emissão de particulados (26,8% de redução), monóxido de carbono (27% de redução), hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (14,4% de redução), óxidos de nitrogênio (4,6% de redução) e enxofre (20% de redução) na atmosfera. Além disso, estudos da NSDB (National Soydiesel Development Board) indicam que uma proporção de 20% de biodiesel no diesel acarreta uma redução de 12% nas emissões de CO, 12% de material particulado e 20% de hidrocarbonetos (GHESTI, 2006), (RABELO, 2001). Quanto à biodegradabilidade, a mistura de biodiesel com diesel é degradada duas vezes mais rápido que o diesel puro. A viscosidade do biodiesel é similar à do diesel derivado do petróleo, o seu valor de calor volumétrico é um pouco inferior ao do diesel, porém apresenta número de cetano e ponto de ignição mais elevado que o diesel. Seu ponto de fusão também é mais elevado que o diesel, contudo isso não atrapalha a partida do motor e ainda é mais seguro para manipulação e transporte por ser menos volátil. Segundo a NBB (National Biodiesel Board) (GHESTI, 2006).

Para garantir a qualidade do biodiesel é necessário estabelecer padrões de qualidade, objetivando fixar teores limites dos contaminantes que não venham prejudicar a qualidade das emissões da queima, bem como o desempenho, a integridade do motor e a segurança no transporte e manuseio. Devem ser monitoradas também possíveis degradações do produto durante o processo de estocagem. (BIODIESEL, 2010). Segundo a Lei 11097/05 vigente no Brasil, ela estabelece obrigatoriamente a adição de 2% de biodiesel ao diesel (mistura B2) a partir de janeiro de 2008 e torna obrigatórias as misturas de 5% até 2013. Antecipando as previsões, o Conselho Nacional de Políticas Energéticas (CNPE), através de sua Resolução nº 2/2008, tornou obrigatória a adição de 3% de biodiesel ao diesel (mistura B3) a partir de 1º de julho de 2008. E em 2009 o Ministério de Minas e Energia anunciou a antecipação da adição obrigatória do biodiesel B5 de 2013 para 1º de janeiro de 2010. (BRASIL, 2009).

Esta medida, além de fortalecer a indústria nacional e reduzir a participação do diesel na matriz energética nacional, visa também escoar a produção nacional de biodiesel. As especificações do B100, a ser misturado com o diesel, são

estabelecidas pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). A qualidade do biodiesel pode sofrer variações conforme as estruturas moleculares dos seus ésteres constituintes ou devido à presença de contaminantes oriundos das matérias primas do processo de produção ou formadas durante a estocagem do biodiesel (FERRARI, 2005). Outro fator a ser considerado sobre o biodiesel é a presença de água, além de promover a hidrólise do biodiesel resultando em ácidos graxos livres, também está associada à proliferação de microrganismos e a corrosão em tanques de estocagem com deposição de sedimentos. Como o biodiesel apresenta certo grau de hidroscofia, o teor de água deve ser monitorado durante o seu armazenamento. E o monitoramento da acidez no biodiesel é outro fator de grande importância durante a estocagem, na qual as alterações dos valores neste período podem significar presença de água. (CRUZ, 2009).

2.6 ÓLEO DE FRITURA

Durante o processo de fritura o óleo interage com o ar, a água e outros componentes dos alimentos que estão sendo frito, com isso originando uma grande diversidade de reações químicas, tais como hidrólise, oxidação e polimerização das moléculas de triacilglicerídeos presentes no óleo (SANIBAL & MANCINI-FILHO, 2002). Com o aquecimento há uma vasta formação de compostos de degradativos, sendo que mais de 400 compostos químicos diferentes já foram identificados nos óleos de fritura deteriorados.

Os produtos degradativos não voláteis que muitas vezes permanecem nos óleos promovem uma maior degradação do mesmo sendo responsáveis pelas mudanças de suas propriedades físicas e químicas. As alterações físicas mais frequentemente observadas são o aumento da viscosidade, alteração da cor e formação de espuma. Os resultados das alterações químicas são o aumento dos ácidos graxos livres, compostos carbonílicos, produtos de alto massa molecular, diminuição das insaturações, entre outras (STEEL, 2002).

O Brasil ainda não possui uma legislação específica para a utilização e descarte dos óleos de fritura, alguns países, tais como Alemanha, Bélgica, Holanda, Estados Unidos, Espanha, Suíça, França, Japão e Chile, possuem leis e

regulamentações de controle de qualidade dos óleos de fritura que visam garantir a qualidade dos mesmos e dos alimentos fritos que foram estabelecidas na década de 90 (FIRESTONE, 1993).

Como o Brasil é um país vasto o controle sobre a utilização e o descarte do óleo de fritura se torna algo muito difícil de ser fiscalizado. Visando esta dificuldade a ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária) propôs sugestões para minimizar a decomposição do óleo, prolongar sua vida útil e reduzir os fatores de risco à saúde e ao meio ambiente. Com o objetivo de se atingir o uso doméstico, pequenos comerciantes, restaurantes, dentre outros (ANVISA, 2004). Algumas das sugestões são:

- Temperatura máxima para fritura: 180°C.
- Evitar completar o óleo usado com óleo novo.
- Armazenar em recipientes tampados e protegidos da luz quando o intervalo de uso for longo, para evitar o contato com os principais catalisadores de oxidação.
- Filtrar o óleo após o término de uso.
- Descartar em local adequado quando observar: a formação de espuma e fumaça durante a fritura, escurecimento intenso da coloração do óleo e do alimento e percepção de odor e sabor não característicos.
- Não descartar o óleo na rede pública de esgoto e sim em um ecoponto mais próximo (donas de casa) ou em órgãos competentes licenciados (comerciantes e fast-foods).

3 METODOLOGIA

A metodologia para a preparação do biodiesel teve como base o Caderno Técnico: Análise físico-química do biodiesel proposto por LIMA (2010). Foi criado um fluxograma, apresentado abaixo, que resume os principais processos para a produção do biodiesel.

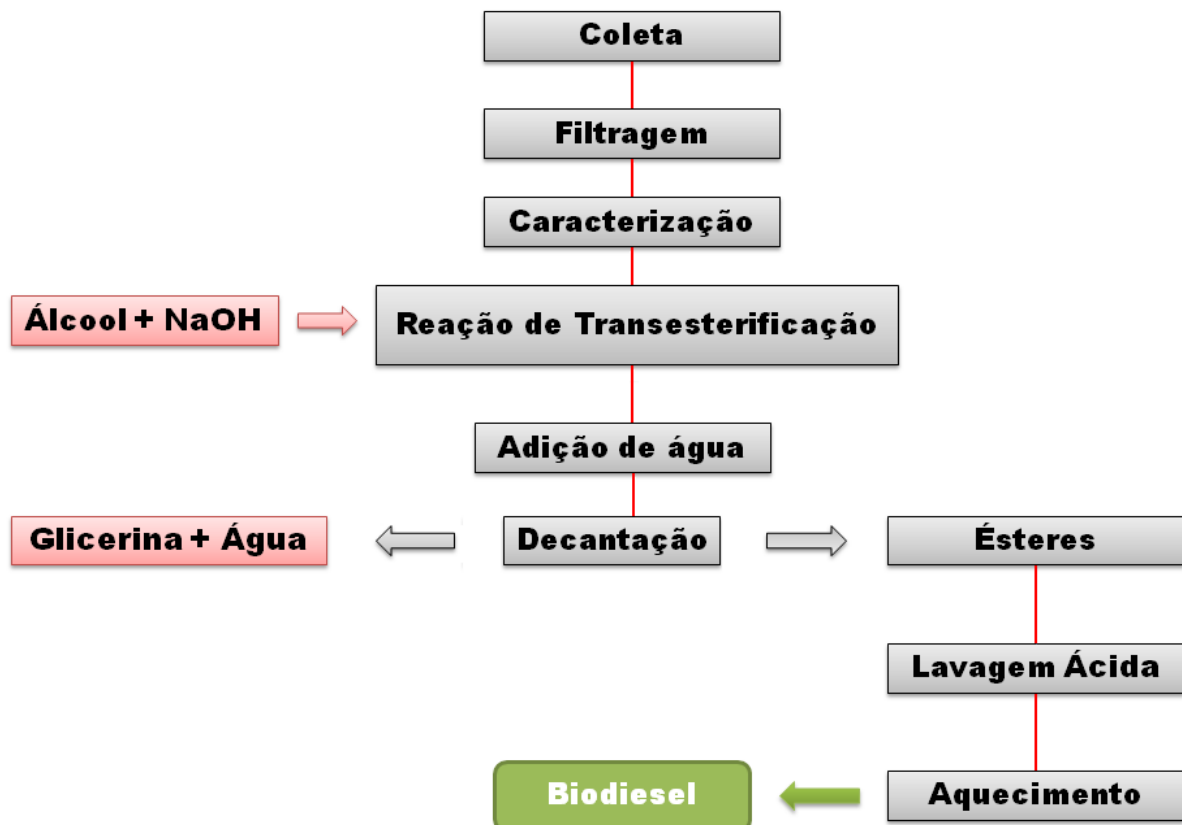


Figura 5 - Fluxograma da produção do biodiesel
Autor: Fernandes, W.D.R.

3.1 COLETA DO ÓLEO DE FRITURA

O óleo de fritura foi coletado na cidade de Pato Branco-PR no edifício Luiz Parzianelo e armazenado em um galão plástico PET (polietileno tereftalato) de 5 litros.

3.2 FILTRAGEM DO ÓLEO DE FRITURA

Devido o fato de o óleo conter impurezas, como restos de comidas, este foi deixado em repouso de 24 h para decantação das partículas. Após isso foi realizada uma filtragem em tecido de tule dobrado.

3.3 CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO

O óleo de fritura residual pode apresentar determinadas condições degradativas, devido ao seu uso e armazenamento e estas condições podem afetar o processo de produção do biodiesel, por isso antes de se processá-lo é necessário fazer algumas análises das suas características, tais como teor de ácidos graxo livres e índice de acidez, para se ter com isso uma melhor noção do estado em que o óleo se encontra.

3.3.1 Teor de ácidos graxos livres

De acordo com a metodologia do Instituto Adolfo Lutz, foi determinado o teor de ácidos graxos livres (AGL) presentes no óleo de fritura residual.

3.3.2 Índice de Acidez

De acordo com a metodologia do Instituto Adolfo Lutz foi possível converter a porcentagem de ácidos graxos livres (AGL) presentes no óleo de fritura residual para índice de acidez, multiplica-se dos AGL por 1,99. Este cálculo se baseia na suposição de que a massa molecular do ácido graxo livre em maior proporção é igual ao do ácido oléico (AOCS, 1993). Para se calcular o índice de acidez em porcentagem (%) foi usado a seguinte fórmula.

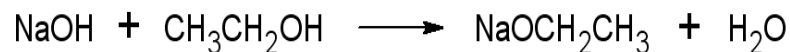
$$\text{Índice de acidez} = 1,99 \cdot \% \text{ AGL}$$

3.3.3 Densidade e Massa do Óleo

Com a ajuda de um picnômetro de 50mL, foi determinado a densidade do óleo em triplicata e com a média foi possível calcular qual a massa necessária de óleo para se obter um volume de 100mL que foi estabelecido para a produção do biodiesel.

3.6 PREPARO DO ETÓXIDO DE SÓDIO

Para a preparação do etóxido de sódio foi estabelecida uma concentração de 1% e 2% de catalisador NaOH referente a massa do óleo de fritura a ser usado. Contudo devido ao fato do óleo de fritura apresentar ácidos graxos livres (AGL), teve que se aumentar a quantidade de catalisador. Com a quantidade certa de catalisador, este foi adicionado em um béquer contendo álcool etílico, então esta solução foi agitada em uma temperatura de 40° C até que todo NaOH fosse dissolvido, com isso houve a formação do etóxido de sódio, conforme a reação abaixo:



O volume de álcool variou conforme sua proporção estequiométrica estabelecia em 1:6 e 1:9 e a massa total de catalisador 1% e 2% foi de 1,2800g e 2,4566g de NaOH respectivamente.

3.7 PRODUÇÃO DO BIODIESEL

Para obter uma formulação com melhor rendimento de biodiesel foi feito um planejamento fatorial 2³ variando concentração de catalisador, temperatura e razão molar álcool/óleo. A tabela 1 apresenta estas condições, na tabela 2 temos os efeitos das variáveis, os quais podem ser conferidos abaixo respectivamente.

Tabela 1 - Variáveis do planejamento fatorial 2³

Variáveis	(-)	(+)
Catalisador	1%	2%
Temperatura (°C)	40	60
Razão Molar	1:6	1:9

Tabela 2 - Estudos efeitos das variáveis do planejamento fatorial 2³

Efeitos	Catalisador	Temperatura	Razão Molar
1	-	-	-
2	+	-	-
3	-	+	-
4	+	+	-
5	-	-	+
6	+	-	+
7	-	+	+
8	+	+	+

Com isso se obteve 8 amostras e o tempo para todas as reações de transesterificação foram de 45 minutos. A figura abaixo mostra o óleo sendo aquecido e agitado para a preparação do biodiesel:



Figura 6 - Preparação do biodiesel
Autor: FERNANDES, W.D.R.

3.8 DECANTAÇÃO

Após passar 45 minutos foi interrompido o aquecimento e a agitação, o produto contido no béquer foi transferido para um funil de decantação para que a separação ocorresse. Com o objetivo de acelerar a decantação adicionou-se água. Após um tempo ficou visível a diferença de fases. A figura 6 a seguir mostra esse processo:

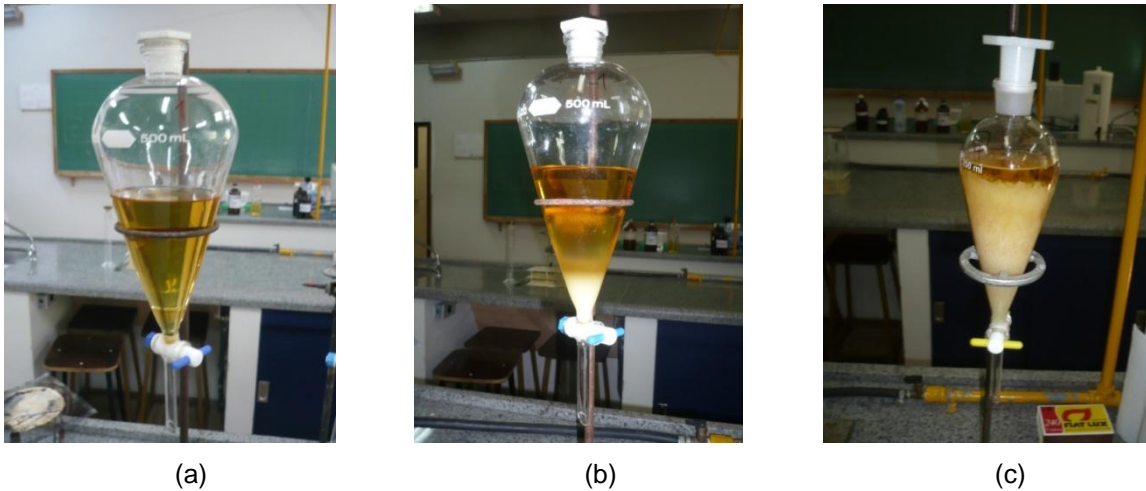


Figura 7- Decantação do biodiesel. Em (a) Biodiesel após reação de transesterificação (b) Biodiesel após decantação (c) Saponificação da amostra 2.

Com a decantação realizada o próximo passo foi separar a glicerina do biodiesel, e para abaixar o pH foi feita uma lavagem ácida usando $\text{HCl } 0,01\text{Mol}\times\text{L}^{-1}$. A figura 7 a seguir mostra a obtenção do biodiesel após a lavagem ácida e da glicerina:

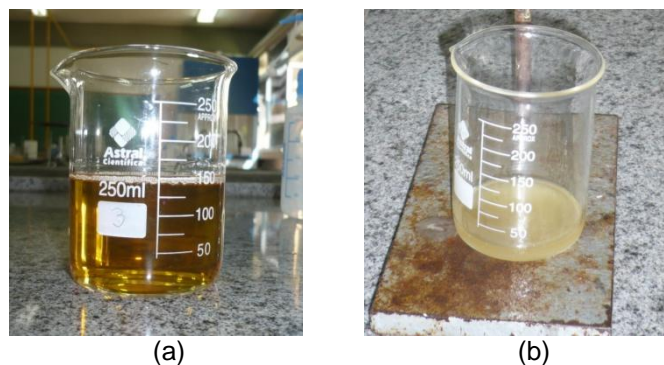


Figura 8 - Obtenção do biodiesel(a) e da glicerina(b).
Autor: FERNANDES, W.D.R.

3.9 AQUECIMENTO DO BIODIESEL

Para remover alguns vestígios de água e álcool que podem comprometer a qualidade do biodiesel, este foi levado para uma estufa á 103°C por 2 horas e depois transferido para um dessecador. A figura abaixo mostra essa etapa do processo:

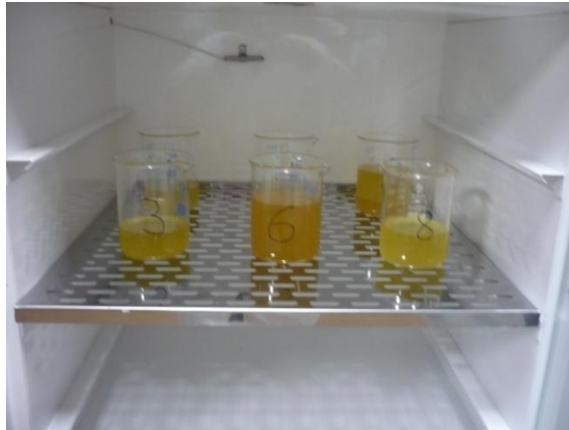


Figura 9 - Aquecimento do biodiesel na estufa.
Autor: Fernandes, W.D.R.

Com a obtenção do biodiesel em seguida foram feitas algumas análises como: densidade, viscosidade, ácidos graxos livres, índice de acidez, umidade e voláteis e rendimento.

3.10 DETERMINAÇÃO DA VISCOSIDADE

Para a determinação da viscosidade do biodiesel foi utilizado um crômetro e uma bureta de 25 mL, para cada amostra foram feitas 3 vezes o teste. Que consistia em cronometrar o tempo de “escorrimento” de 25mL de amostra pela bureta. O mesmo foi feito para o diesel e para o óleo de fritura a critério de se analisar as condições obtidas. A seguir a figura 11 mostra com foi realizado esse teste;

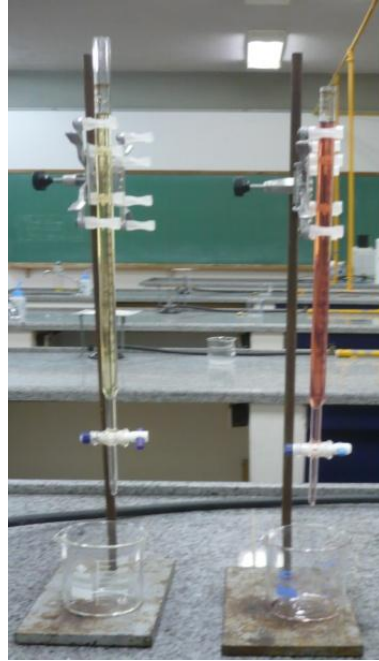


Figura 10 - Teste de viscosidade
Autor: FERNANDES, W.D.R.

Com os valores, da massa do óleo deslocada em quilogramas(M), espaço percorrido em metros (L) e o tempo em segundos(t) foi possíveis calcular a viscosidade em centipoise(Cp), usando a seguinte fórmula:

—

3.11 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE UMIDADE E VOLÁTEIS

O teor de umidade e voláteis foi determinado baseando-se no principio da perda de massa sofrida pela amostra quando aquecida, onde a água e outras substâncias voláteis são removidas, a umidade foi obtido pelo Método Adolfo Lutz (VASCONSELOS, 2006). O qual transferiu-se 5,0 gamas de cada amostra de biodiesel para cadinhos de porcelana que foram submetidos à uma temperatura de 103°C em estufa e pesadas em intervalos de 1 hora, Esse procedimento foi repetido até ocorrer a leitura de massa constante na balança.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE

Um dos objetivos da reação de transesterificação é de diminuir a densidade do óleo, devido à transformação de um éster maior em outro de massa molecular menor, então foi analisada a densidade do óleo de fritura e a do biodiesel após a reação. A densidade do óleo de fritura foi feita em triplicata, obtendo um valor médio de $1,150\text{gxmL}^{-1}$ e também foi determinada a densidade do biodiesel, como pode ser visto na tabela abaixo:

Tabela 3 – Densidade do Biodiesel

Amostra	Densidade (g/mL)
1	0,8411
2	Saponificou
3	0,8398
4	0,8556
5	Saponificou
6	0,8085
7	0,8464
8	0,8318
Média	0,8365
Desvio padrão	0,0065

Observou-se que as densidades de todas as amostras de biodiesel foram menores do que a do óleo de fritura. A agência nacional do petróleo (ANP) diz que a densidade dos bicompostíveis devem ser entre $0,82\text{gxmL}^{-1}$ e $0,88\text{gxmL}^{-1}$ (SECCO, 2008). Portanto o produto obtido apresenta-se dentro das normas. A densidade do biodiesel está diretamente ligada com a estrutura molecular das suas moléculas. Quanto maior o comprimento da cadeia carbônica, maior será a densidade. A presença de impurezas pode influenciar na densidade do biodiesel como, por exemplo; o álcool ou substâncias adulterantes (LÔBO, 2009).

A determinação da densidade do diesel foi realizada pelo mesmo procedimento do biodiesel e foi obtido um valor igual à de $0,8276\text{gxmL}^{-1}$. Como a

transesterificação promove a quebra das moléculas de triacilglicerídeos, gerando uma mistura de ésteres de ácidos graxos, o biodiesel, e a glicerina, o qual é removido. As massas moleculares desses monoésteres ficam próximos ao do diesel, conseqüentemente a sua densidade também. Isso pode ser observado nos dados analisados. E por fim a resolução brasileira estabelece ainda que o biodiesel produzido tem um prazo máximo de um mês, a contar da data de certificação, para ser comercializado. Passado este prazo, deve ser realizada uma nova análise da massa específica a 20 °C, onde, havendo diferença inferior a $3,0 \text{ kgxm}^{-3}$ em relação ao valor do certificado, deverão ser novamente analisados o teor de água, o índice de acidez e a estabilidade à oxidação a 110 °C. Caso a diferença seja superior a $3,0 \text{ kgxm}^{-3}$, deverão ser reavaliados todos os parâmetros (LÔBO, 2009).

4.2 DETERMINAÇÃO DOS ÁCIDOS GRAXOS LIVRES (AGL) E ÍNDICE DE ACIDEZ(IA).

4.2.1 Óleo de fritura

A determinação dos ácidos graxos livres do óleo de fritura foi feita em triplicata e se obteve um valor médio de 0,6193% tendo desvio padrão de 0,220119. Com isso foi possível determinar o índice de acidez, o qual possuiu um valor de 1,234%. Recomenda-se utilizar óleos com índice de acidez de 0.5 %. Contudo até um índice de 5% pode se utilizar a catálise básica (GÉRIS, 2007). Entretanto se o índice de acidez for maior do que 5% recomendam-se a transesterificação ácida ou enzimática, pois ao se realizar a transesterificação básica o catalisador alcalino pode favorecer a formação de produtos saponificados diminuindo a eficiência da produção do biodiesel (DANTAS, 2006). A figura a seguir mostra como ocorre à reação de saponificação:

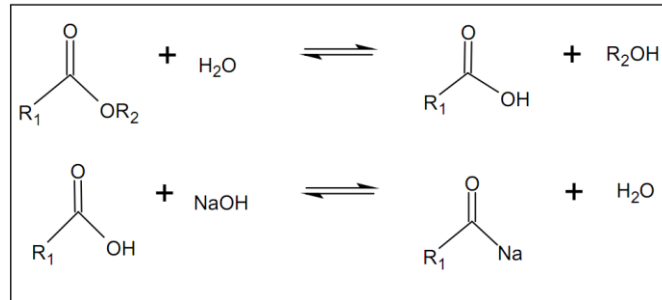


Figura 11 - Reação de saponificação
Autor: Fernandes, W.D.R.

4.2.2 Biodiesel

Inicialmente foi calculado o índice de ácidos graxos livres (AGL) do biodiesel, que podem ser conferidos na tabela 4 a seguir:

Tabela 4 - Índice de ácidos graxos livres (AGL) e índice de acidez (IA) determinados para o biodiesel

Amostra	AGL(%)	IA(%)
1	0,2886	0,5743
2	-	-
3	0,2168	0,4314
4	0,2792	0,5556
5	-	-
6	0,2841	0,5653
7	0,4100	0,8159
8	0,2161	0,4300
Média	0,2825	0,5621
Desvio padrão	0,0708	0,1408
Óleo de fritura	0,6193	

As amostras 2 e 5 saponificaram, observou-se que os valores obtidos foram todos menores do que o óleo de fritura que teve um valor de AGL igual a 0,6193. A amostra 7 foi a que possuiu uma maior diferença em relação as demais amostras. Para converter a porcentagem de AGL, como o ácido oleico, para índice de acidez, multiplica-se o valor do mesmo por 1,99. Este cálculo baseia-se na suposição de que a massa molecular do AGL é igual ao do ácido oleico (SECCO, 2008). Então

com os valores dos ácidos graxos livre foi possível determinar o índice de acidez (IA) do biodiesel. Os valores podem ser conferidos na tabela 4 acima.

De acordo com a portaria nº 255 de 15 de setembro de 2003 da agência nacional do petróleo (ANP) o índice de acidez aceitável é de 0,80% e nota-se que somente a amostra 7 ficou fora deste parâmetro, possuindo um valor maior do que o estabelecido. Isso pode ter ocorrido pelo fato da amostra 7 possuir um maior índice de AGL do que as demais amostra e ter usado uma concentração de catalisador NaOH de 1% o qual não foi totalmente eficiente para neutralizar os AGL presentes nesta amostra.

4.3 VISCOSIDADE DO BIODIESEL

Com a viscosidade em centipoise foi possível também determinar a viscosidade cinemática (cSt), o qual estes valores podem ser conferidos na tabela abaixo:

Tabela 5 - Viscosidade das amostras de biodiesel

Amostra	Viscosidade (cPx10 ³)	Viscosidade (cSt x10 ³)
1	8,55	5,62
2	-	-
3	7,54	4,43
4	9,72	6,81
5	-	-
6	8,02	5,37
7	8,45	5,44
8	8,40	5,55
Média	8,48	5,56
Desvio padrão	0,11	0,0494
Diesel	ANP	ANP

De acordo com a com a Portaria nº 301, de 27 de dezembro de 2001, da Agencia Nacional do Petróleo (ANP), o diesel de origem fóssil tem que possuir uma viscosidade entre 2,5 á 5,5 (cSt) a uma temperatura de 40°C. Ao se analisar os valores da viscosidade na tabela acima as amostras 3,6 e 7 ficaram dentro do estabelecido pela ANP . Contudo as amostras 1,4 e 8 apresentaram valores acima do permitido. A viscosidade do biodiesel aumenta com o comprimento da cadeia

carbônica, com o grau de saturação e tem influência no processo de queima na câmara de combustão do motor. Os sabões residuais, bem como os glicerídeos não reagidos (mono-, di- e triglicerídeos) e os produtos da degradação oxidativa do biodiesel, aumentam sua viscosidade (LÔBO, 2009). Fato que pode ter ocorrido nas amostras 1,4 e 8 que apresentarem-se com uma maior viscosidade.

A viscosidade está relacionada com a resistência oferecida pelo fluido ao escoamento, neste caso o óleo diesel e o biodiesel. O controle da viscosidade visa permitir uma boa atomização do combustível e preservar sua característica lubrificante. Valores de viscosidade abaixo das regulamentações estabelecidas pela ANP podem levar a desgaste excessivo nas partes autolubrificantes do sistema de injeção. Contudo viscosidades superiores podem levar a um aumento do trabalho da bomba de combustível, que trabalhará forçada e com maior desgaste, além de proporcionar má atomização do combustível com consequente combustão incompleta e aumento da emissão de fumaça e material particulado. Por isso é muito importante que o biodiesel obtido possua uma viscosidade bem próxima do óleo diesel.

4.4 UMIDADE E VOLÁTEIS

A tabela a seguir resume os dados obtido do teor de umidade e voláteis encontrados nas amostras de biodiesel;

Tabela 6 - Umidades e voláteis do biodiesel

Amostra	Massa Inicial (g)	Massa Final(g)	Umidade e Voláteis (%)
1	5,000	4,999	0,023
3	5,000	4,998	0,042
4	5,000	4,999	0,025
6	5,000	4,983	0,340
7	5,000	4,997	0,062
8	5,000	4,998	0,038

De acordo com a portaria n. 255 da ANP(ano), o teor de umidade máxima para o biodiesel é de 0,05%. As amostras 1,3,4 e 8 ficaram dentro dos limites

estabelecidos pela ANP. Entretanto as amostra 6 e 7 estavam com um teor de umidade maior do que o estabelecido, esse valor acima do permitido pode ter ocorrido no processo de lavagem, ou pela absorção de água durante o processo e mesmo sendo submetidas ao aquecimento estas amostra permaneceram com umidade.

4.5 RENDIMENTO BIODIESEL

O cálculo do rendimento foi baseado na quantidade de óleo de fritura residual usado e da quantidade de biodiesel formado, estes valores podem ser conferidos na tabela abaixo:

Tabela 7 - Rendimento do biodiesel

Amostra	MTR(g)	MB(g)	R (%)
1	100,87	73,837	73,2
2	101,01	*	*
3	102,15	74,058	72,5
4	100,20	74,048	73,9
5	102,46	*	*
6	101,25	78,874	77,9
7	102,92	84,493	82,1
8	101,25	69,862	69,6

MTR = Massa total do reagente, álcool, catalisador e óleo. MB = Massa do biodiesel; R = rendimento. * = Saponificou

Não ocorreu uma separação eficiente da glicerina nas amostras 6 e 7 havendo a formação de uma emulsão, fato que deve ter comprometido o rendimento, as amostras apresentaram um valor do índice de acidez maior do que as demais. As demais amostras tiveram rendimentos aceitáveis sendo que a média do rendimento foi de 72,3%. A figura a seguir mostram as amostras de biodiesel obtidas:



Figura 12 – Amostras do biodiesel
Autor: FERNANDES, W.D.R.

A partir dos resultados encontrados foi determinado estatisticamente o planejamento fatorial 2^3 , que descreveremos abaixo a partir do Gráfico de Pareto (figura 13).

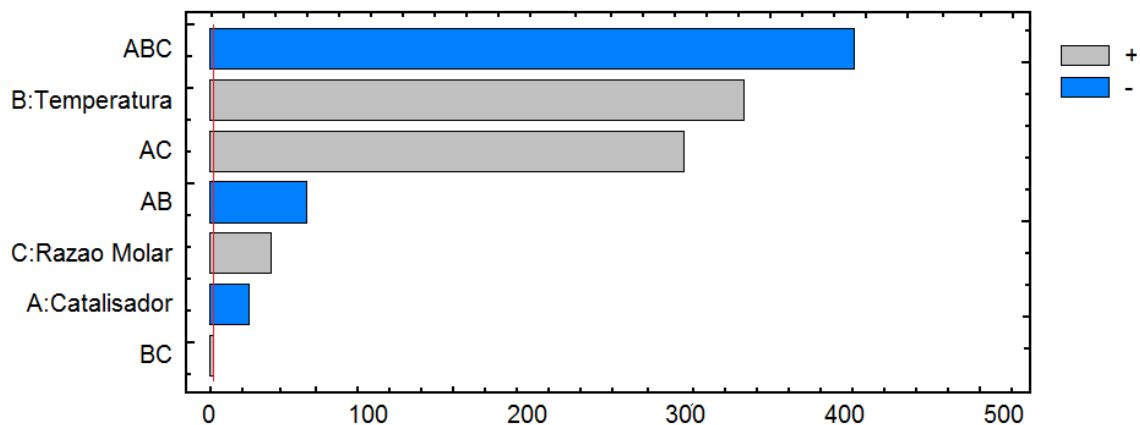
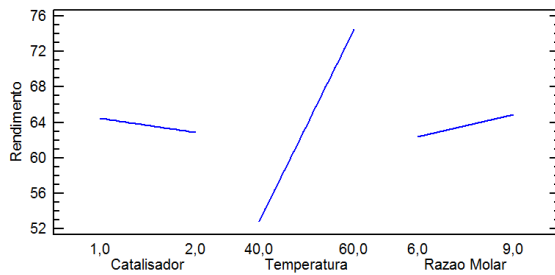


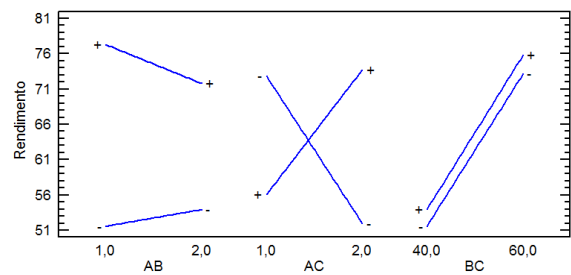
Figura 13 - Gráfico de Pareto padronizado para o rendimento
Fonte: Autor: FERNANDES, W.D.R

A relação dos 3 fatores(ABC) implica em uma maior influência na reação. Contudo nota-se que o fator Temperatura(B) afeta positivamente, ou seja, quando a reação é submetida a uma temperatura maior haverá uma tendência de seu rendimento ser maior e é o único fator isolado que possui maior influencia. Por outro lado, a variável catalisador (A) tem uma baixa influência nos resultados. Por apresentar um baixo valor do fator de variância (linha vermelha), o gráfico indica que os valores estão perfeitamente delineados. Os fatores que influenciam no rendimento são temperatura (primário); Razão molar e catalisador (secundário) e os três juntos (terciário).

O gráfico de Pareto (BC) não apresenta muito significância para o rendimento da reação. Com isso é fundamental a avaliação conjunta destes fatores para se obter melhores condições para um maior rendimento. Abaixo na figura 14 são apresentado dois gráficos, um relacionado os efeitos primários e o outro os efeitos secundários.



a) Efeitos primários



b) Efeitos secundários

Figura 14 - Efeitos primários e secundários
Fonte: Autor: FERNANDES, W.D.R

O gráfico da figura “a” relaciona os efeitos primários, observa-se que ao diminuir a concentração do catalisador há um aumento no rendimento, mas este aumento é pouco, quando a razão molar álcool/óleo passa de 1:6 para 1:9 este efeito causa um aumento no rendimento, mas não tão expressivo, sendo assim as retas, relacionadas ao catalisador e a razão molar, apresentação com uma baixa inclinação. Entretanto a reta do fator temperatura possui uma maior inclinação, isso significa que a temperatura tem uma grande influência no rendimento da reação, sendo que ao se proporcionar o aumento da temperatura a tendência é de que haja um aumento do rendimento da reação. Sendo assim, dentre os fatores primários, o que se mostrou mais importante foi a temperatura.

No segundo gráfico da figura “b”, há a interação entre dois fatores, os fatores temperatura e razão molar (BC) apresentam menor influência. Entretanto o fator, catalisador e razão molar (AC), apresenta uma maior interação no rendimento da reação é catalisador e temperatura. Por fim o gráfico de superfície de resposta estimada, da figura 15 abaixo, faz uma relação entre os fatores temperatura e catalizados, fixando um valor estimado de razão molar para que se obtava um melhor rendimento

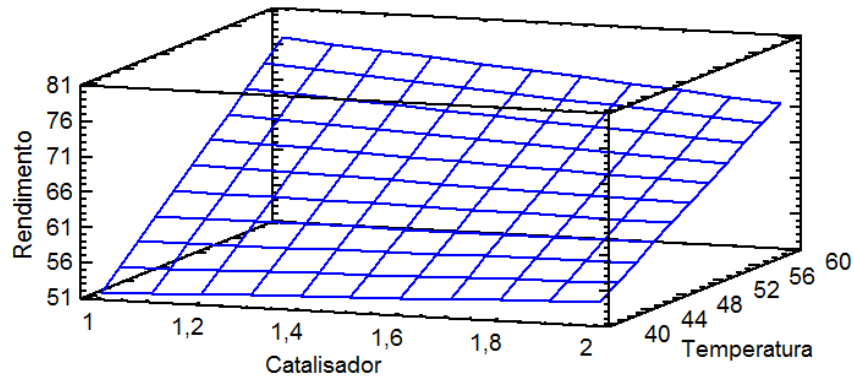


Figura 15 - Superfície de resposta estimada

Fonte: Autor: FERNANDES, W.D.R

De acordo com a estimativa criada pelo gráfico a melhor razão molar álcool/óleo é a de 1/7,5. Com isso para aumentar o rendimento da reação teria que se aumentar a temperatura e diminuir a quantidade de catalisador. Sendo assim a melhor relação seria catalisador 1%, temperatura de 60°C e razão molar de 1/7,5. Com estas condições se obteria um maior rendimento.

CONCLUSÕES

A reação para a obtenção do biodiesel foi a de transesterificação, pois é a mais utilizada atualmente, devido a sua grande relação de custo-benefício. Optou-se pela transesterificação por catálise básica, pois o índice de acidez do óleo de fritura residual foi de 0,6193% , o recomendável é de 0,5%, contudo até um índice de 5% pode se utilizar a catálise básica. Se o índice de acidez fosse maior do que 5% teria que se usar uma catálise ácida ou enzimática. Outro fator importante foi o uso do etanol anidro, pois a presença de água poderia prejudicar a reação de transesterificação, favorecendo a reação de saponificação. Porém as amostras 2 e 5, saponificaram mesmo utilizando etanol anidro, uma situação que pode ter favorecido esse acontecimento é que essas duas amostra tiveram uma temperatura de reação de 40°C, então o aconselhado seria aumentar essa temperatura.

Nas demais amostras ocorreram bem o processo de transesterificação, porém se notou uma difícil separação da glicerina e do biodiesel na amostra 7, somente após varias lavagens, ocorreu a separação, contudo isso pode ter afetado o valor do rendimento desta amostra, mesmo depois de ter sido levada para a estufa.

O rendimento do biodiesel pode ser considerado moderado, pois teve uma média de 74,3%. Uma condição para que se pudesse aumentar esse rendimento seria aumentar a temperatura, contudo não ultrapassando a temperatura de ebulição do álcool, ou poderia aumentar o tempo da reação. Outro fator importante é que o cálculo para a quantidade de catalisador teve como base a composição média do ácido graxo mais presente, que foi o ácido oléico, contudo há outros ácidos presentes no óleo, então teria que ser fazer uma análise mais aprofundada de quais seriam esses ácidos, e suas porcentagens exatas, para se ter uma quantidade absoluta de catalisador.

Conclui-se que a produção do biodiesel a partir do óleo de fritura residual, o qual muitas vezes é doado, pode se tornar uma produção rentável. Além de se obter um combustível biodegradável, que não agride tanto a natureza como os combustíveis derivados do petróleo. A reciclagem do óleo de fritura traz outros benefícios, como o encaminhamento correto do óleo, pois se não descartado de forma consciente, pode poluir as águas e solos. E os subprodutos gerados pelo

biodiesel, como a glicerina, tem um amplo mercado comercial, desde o mercado de alimentos, bebidas ao mercado de cosméticos.

REFERÊNCIAS

ANVISA. **Óleos e Gorduras Utilizados em Frituras**: Informe Técnico nº 11 de 5 de outubro de 2004 Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br/alimentos/informes/11_051004.htm> Acesso em: 14 abr. 2011.

AOCS. **Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society**; AOCS, Champaign, 1993.

ARAÚJO, Paulo Evandro Soares de. **Implicações técnicas do biodiesel em relação ao diesel utilizado em motores a combustão interna**. 2005. 75 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) – Engenharia Mecânica. Universidade Estadual do Maranhão, 2005.

BEN (Balanço Energético Nacional): **Ministério de Minas e Energia 2008**. Disponível em: <<https://ben.epe.gov.br/BENSeriesCompletas.aspx>>. Acesso em: 16 fev. 2011.

BIODIESEL: **O novo combustível do Brasil**. Disponível em: <<http://www.biodiesel.gov.br>> Acesso em: 12 nov. 2010.

BRASIL, Ministério de Minas e Energia, Empresa de Pesquisa Energética: **Plano Decenal de Expansão de Energia 2019**. Disponível em: <http://www.mme.gov.br/mme/galerias/arquivos/noticias/2010/PDE2019_03Maio2010.pdf> Acesso em: 20 mar, 2011.

BRITO, Yarandner Costa. **Esterificação e transesterificação em presença de complexos de titânio e zircônio**. 2008, 71 f. Dissertação. Mestrado em Química e Biotecnologia. IQB – UFAL, Alagoas, 2008.

COSTA NETO, Pedro R. ET al. **Produção de biocombustíveis alternativos ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras**. Química Nova, São Paulo, V. 23, n 4, p.531-537, 2000.

CRUZ, Rosenira Serpa. Biodiesel: **Parâmetros de Qualidade e Métodos Analíticos**. Química Nova, Vol. 32, No. 6, 2009. Disponível em: <<http://quimicanova.sbq.org.br/qn/No%20Prelo/RV/RV08446.pdf>>. Acesso em: 12 Abr. 2010.

DANTAS, H.J. **Estudo termoanalítico cinético e reológico de biodiesel derivado do óleo de algodão (Gossypium hisutum)**. 2006. Dissertação. Mestrado em Química UFPB, João Pessoa, 2006.

De BONI. L.A.B; GOLDANI E; MILCHAREK C.D; SANTOS, F A. Dos. **Tratamento Físico-químico da Água de Lavagem Proveniente da Purificação do Biodiesel**. Periódicos Tchê Química, Vol 7, No 7, 2007. Disponível em: <<http://www.deboni.he.com.br/revista7.pdf>> Acesso em: 14 Mai. 2010

DEMIRBAS, A. **Biodiesel a realistic fuel alternative for diesel engines**. Springer Verlag, London, limited, 2008.

FERRARI, Roseli Aparecida. Biodiesel de Soja , **Taxa de Conversão em Ésteres Etilícos, Caracterização Físico-Química e Consumo em Gerador de Energia**. Química Nova, Vol. 28, No.1, 2005. Disponível em:<http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-40422005000100004&script=sci_arttext> Acesso em: 8 Abr .2010.

FIRESTONE, D. Worldwide regulation of frying fats and oils. Inform, [S.l.], v. 4, n. 12, p. 1366-1371, 1993.

GERIS, Regina. Biodiesel de Soja, **Reação de Transesterificação para Aulas Práticas de Química Orgânica**. Química. Nova, v. 30, n.. 5, 2007. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-0422007000500053>. Acesso em: 8 Abr. 2010.

GHESTI, Grace F. **Estudos de Catalisadores para Obtenção de Biodiesel por Transesterificação e Determinação do Rendimento por Espectroscopia Raman**. 2006. 117 f. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade de Brasília. Brasília, 2006.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz. Métodos físicos e químicos para análise de alimentos. 3 ed, São Paulo. v. 1. 533p. 1985.

KNOTHE, Gerhard; KRAHL, Jurgem.; GERPEN, Jon V.; RAMOS, Luiz P. **Manual do biodiesel**. São Paulo, Editora Edgard Blucher, (2006).

LIMA, B. A. e CHRISTOFF, P. **Análise físico-química do biodiesel produzido a partir de óleos residuais de fritura, transgênico e industrializado**. Caderno Técnico, no. 10, fev. 2010. In: Revista Biodiesel, fev. 2010, no. 43.

LÔBO, Ivon P.; FERREIRA, Luis C.; CRUZ, Rosenira S. **Biodiesel: Parâmetros de qualidade e métodos analíticos**. Química Nova. São Paulo, v. 32, n. 6, p. 1596-1608, jan. 2009.

MACHADO, Getúlio C.; CHAVES, José B. P.; ANTONIASSI, Rosemar. **Composição em ácidos graxos e caracterização física e química de óleos hidrogenados de coco babaçu**. Disponível em: <<http://www.ceres.ufv.br/CERES/revistas/V53N308P06506.pdf>>. Acesso em: 10 mar, 2011.

MORRISON, R. BOYD, R. **Química Orgânica**. Ed. Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1996.

MORETTO, E. FETT, R. **Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos**. São Paulo, Editora: Livraria Varela, 1998.

PENTEADO, M. C. P. S. **Identificação dos Gargalos e Estabelecimentos de um Plano de Ação para o Sucesso do Programa Brasileiro de Biodiesel**. 2005. 177 f. Dissertação (Mestrado em Eng. Automotiva), Universidade Federal de São Paulo. São Paulo, 2005.

POZO-DÍEZ, R. M. **Estudio del proceso de fritura de alimentos frescos y congelados prefritos: comportamiento del aceite de semilla de girasol de alto contenido en ácido oleico**. 1995. 338 f. Tese (Doutorado em Farmácia) – Facultad de Farmacia, Universidad de Alcalá de Henares, Alcalá de Henares, 1995.

RABELO, Ivan Darwiche. **Estudo do desempenho de combustíveis convencionais associados a biodiesel obtido pela transesterificação de óleo usado em fritura**. 2001. 114 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia) – Centro Federal de Educação Tecnológica do Paraná, Curitiba, 2001

RAMOS, Luiz P; ZAGONEL, Giuliano F. **Produção de Biocombustível Alternativo ao Óleo Diesel através da Transesterificação de Óleo de Soja usado em Frituras**. Química Nova, Vol. 23, No. 4, 2000.
Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/%0D/qn/v23n4/2654.pdf>> Acesso: 5 Abr. 2010.

ROZENBERG, Izrael M. **Química Geral**. 1. ed. São Paulo: Blucher, 2002.
RUSSELL, John Blair. **Química Geral**. Makron Books, I volume 1. 2º Ed, São Paulo: 2004.

SANIBAL, A. A. E.; MANCINI, Filho. **Alterações físicas, químicas e nutricionais de óleos submetidos ao processo de fritura**. Food Ingred. South American, [S.l.], v. 18, p. 64-71, 2002.

SECCO, Willian. **Produção de Biodiesel a Partir da Gordura de Frango**. 2008. 41 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) – Curso de Tecnologia em Química Industrial. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2008.

SILVEIRA, Eva. L. C.; CALAND, Lília B.; MOURA, Carla V. R.; MOURA, Edmilson M. **Determinação de Contaminantes em Óleos Lubrificantes Usados e em Esgotos Contaminados por esses Lubrificantes**. Química Nova. São Paulo, v.29, n. 6, p. 1193-1197, Química Nova, Vol. 29, No. 6, 1193-1197, dez. 2006.

SOLOMONS, Graham T. W.; FRYHLE, Craig B. **Química Orgânica**. 3. ed. v. 2. Rio de Janeiro: LTC, 2009.

STEEL, Caroline Joy. **Gorduras vegetais hidrogenadas: produtos da termoxidação e ação antioxidante dos tocoferóis**. 2002, 180 f. Dissertação (Doutorado em Tecnologia de Alimentos), Universidade de Campinas, São Paulo, 2002.

TEIXEIRA, Antônio C. **Lixo ou rejeitos reaproveitáveis?**. Disponível em: <<http://www.eco21.com.br/textos/textos.asp?ID=636>>. Acesso em: 18 jan. 2011.

TIRITAN, Maria Gabriela. **Produção de Biodiesel a partir de Óleo Usado em Fritura**. 2006. 39 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) – Curso de Tecnologia em Química Industrial. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2006.

TYAGI, V. K.; VASISHTHA, A. K. **Changes in the characteristics and composition of oils during deep-fat frying**. Journal of the American Oil Chemists Society. Chicago, v. 73, n. 4, p. 499-506, 1996.

VALLE, C. E. **Qualidade Ambiental: ISO 14000**. 5° ed. São Paulo: SENAC, 2004.

Vasconcelos, Antônio. F. F; Dantas, M. B., Lima, A. E. A., Silva, F. C., Conceição, Santos, I.M. G. **Compatibilidade de Misturas de Biodiesel de Diferentes Oleaginosas**. Disponível em:<<http://www.biodiesel.gov.br/docs/congresso2006/Armazenamento/CompatibilidadeMisturas5.pdf>> Acesso em: 3 mar, 2011.

WERNECK, Ticiania. O que você faz com o óleo de cozinha?. Disponível em:<<http://www.WERNECK,2011.com/noticias/em-foco/voce-faz-com-oleo-cozinha-22-06-07.htm>>. Acesso em: 2 fev. 2011.

ANEXOS

Anexo 1- ANP: PORTARIA Nº 255, DE 15 DE SETEMBRO DE 2003.

CARACTERÍSTICAS	UNIDADES	LIMITES	MÉTODOS		
			ABNT NBR	ASTM D	ISO
Ponto de fulgor, mín.	°C	100,0	14598 -	93 -	- ISO/CD 3679
Água e sedimentos, máx.	% volume	0,050	-	2709	-
Viscosidade a 40°C,	mm ² /s	Anotar (1)	10441	445	EN ISO 3104
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,020	9842	874	ISO 3987
Enxofre total, máx.	% massa	0,001	- -	5453 -	- EN ISO 14596
Corrosividade ao cobre, 3h a 50 °C, máx.	-	1	14359	130	EN ISO 2160
Número de Cetano, mín.	-	45	-	613	EN ISO 5165
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	(2)	14747	6371	
Resíduo de carbono, máx.	% massa	0,05	- -	4530, 189	EN ISO 10370, -
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,80	14448 -	664 -	- pr EN 14104
Glicerina livre, máx.	%massa	0,02	- - -	6584 - -	- pr EN 14105 pr EN 14106
Glicerina total, máx.	%massa	0,38	- -	6584 -	- pr EN 14105
Aspecto	-	LII (3)	-	-	-
Destilação; 95% vol. recuperado, máx.	°C	360 (4)	-	1160	-
Massa específica a 20°C	kg/m ³	Anotar (5)	7148, 14065	1298, 4052	-, -
Metanol ou Etanol, máx.	% massa	0,5	-	-	pr EN 14110
Índice de iodo, máx.	% massa	Anotar	-	-	pr EN 14111
Monoglicerídeos, máx.	% massa	1,00	- -	6584 -	- pr EN 14105
Diglicerídeos, máx.	% massa	0,25	- -	6584 -	- pr EN 14105
Triglicerídeos, máx.	% massa	0,25	- -	6584 -	- pr EN 14105
Sódio + Potássio, máx	mg/kg	10	- -	- -	pr EN 14108 pr EN 14109
Fósforo, máx.	mg/kg	10	-	4951	pr EN 14107
Estabilidade à oxidação a 110°C, mín	h	6	-	-	pr EN 14112

Nota:

- (1) A mistura biodiesel- óleo diesel utilizada deverá obedecer aos limites estabelecidos para Viscosidade a 40°C constantes da Portaria ANP que especifica óleo diesel automotivo, em vigor.
- (2) A mistura biodiesel-óleo diesel utilizada deverá obedecer aos limites estabelecidos para Ponto de entupimento de filtro a frio constantes da Portaria ANP que especifica óleo diesel automotivo, em vigor
- (3) LII – Límpido e isento de impurezas
- (4) Temperatura equivalente na pressão atmosférica.
- (5) A mistura biodiesel- óleo diesel utilizada deverá obedecer aos limites estabelecidos para Massa específica a 20°C constantes da portaria ANP que especifica óleo diesel automotivo, em vigor.