



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA HIDRÁULICA E AMBIENTAL
PÓS-GRADUAÇÃO EM RECURSOS HÍDRICOS E SANEAMENTO AMBIENTAL

FERNANDO PEDRO DIAS

PRODUÇÃO SUSTENTÁVEL DO BIODIESEL DE ÓLEO E GORDURA RESIDUAL:
ESTUDO COMPARATIVO DO PROCESSO DE PURIFICAÇÃO DO BIODIESEL COM
ÁGUA E ADSORVENTES SINTÉTICOS

Fortaleza

2014

FERNANDO PEDRO DIAS

PRODUÇÃO SUSTENTÁVEL DO BIODIESEL DE ÓLEO E GORDURA RESIDUAL:
ESTUDO COMPARATIVO DO PROCESSO DE PURIFICAÇÃO DO BIODIESEL COM
ÁGUA E ADSORVENTES SINTÉTICOS

Tese submetida à Coordenação do Programa de Pós-Graduação no curso Engenharia Civil, Área de Concentração: Saneamento Ambiental, do Centro de Tecnologia, da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção de título de Doutor em Engenharia Civil.

Orientador: Prof. Dr. Ronaldo Ferreira do Nascimento

Co-Orientador: Prof. Dr. Ronaldo Stefanutti

Fortaleza

2014

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca de Pós-Graduação em Engenharia - BPGE

-
- D532p Dias, Fernando Pedro.
Produção sustentável do biodiesel de óleo e gordura residual: estudo comparativo do processo de purificação do biodiesel com água e adsorventes sintéticos / Fernando Pedro Dias. – 2014.
177 f. : il. color., enc. ; 30 cm.
- Tese (doutorado)– Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil: Saneamento Ambiental, Fortaleza, 2014.
Área de Concentração: Saneamento Ambiental.
Orientação: Prof. Dr. Ronaldo Ferreira do Nascimento.
Coorientação: Prof. Dr. Ronaldo Stefanutti.
1. Saneamento. 2. Adsorção. 3. Desenvolvimento sustentável. 4. Gerenciamento de resíduos. I.
Título.

FERNANDO PEDRO DIAS

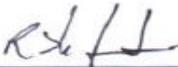
PRODUÇÃO SUSTENTÁVEL DO BIODIESEL DE ÓLEO E GORDURA RESIDUAL:
ESTUDO COMPARATIVO DO PROCESSO DE PURIFICAÇÃO DO BIODIESEL COM
ÁGUA E ADSORVENTES SINTÉTICOS

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação no curso Engenharia Civil, Área de Concentração: Saneamento Ambiental, do Centro de Tecnologia, da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção de Título de Doutor em Engenharia Civil, Área de Concentração: Saneamento Ambiental.

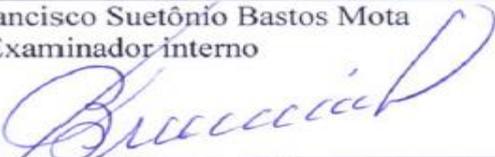
Aprovado em: 17/10/2014

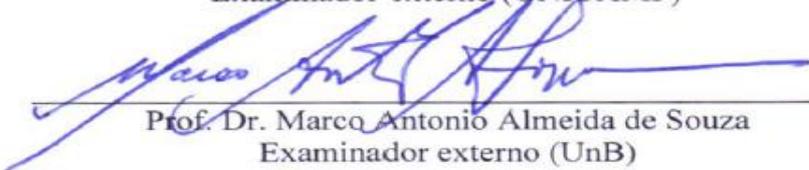
BANCADA EXAMINADORA


Prof. Dr. Ronaldo Ferreira do Nascimento
Orientador


Prof. Dr. Ronaldo Stefanutti
Co-Orientador


Prof. Dr. Francisco Suetônio Bastos Mota
Examinador interno


Prof. Dr. Bruno Coraucci Filho
Examinador externo (UNICAMP)


Prof. Dr. Marco Antonio Almeida de Souza
Examinador externo (UnB)

A minha esposa Juliana Bruno Bandeira Dias

Ao meu filho Laércio Fernando Dolé Dias

A minha mãe Segunda Té

A minha amiga Artemisa Odila Cande Monteiro

AGRADECIMENTOS

Ao nosso senhor Deus pela saúde, coragem, força, ânimo, alegria e sabedoria que me proporcionou para trilhar este caminho árduo distante dos meus familiares e por cuidar da minha família em Bissau.

A Fundação Núcleo de Tecnologia Industrial do Ceará (NUTEC), pela infraestrutura laboratorial, equipamentos e material disponibilizado para a realização deste trabalho.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela bolsa de estudo concedida, sem a qual esta maravilhosa conquista não seria possível e materializada neste trabalho de conclusão do curso de doutoramento.

A Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP) e a Fundação Cearense de Apoio a Pesquisa e Desenvolvimento Científico e Tecnológico (FUNCAP) pelos recursos financeiros disponibilizados para aquisição de equipamentos, máquinas, reagentes químicos e materiais de consumo para a realização desta pesquisa.

A empresa PQ Corporation, pela parceria e fornecimento de adsorventes sorbsil para realização deste estudo.

Aos meus professores e orientadores Ronaldo Ferreira do Nascimento e Ronaldo Stefanutti pela orientação, amizade e disponibilidade dos seus preciosos tempos para guiar, conduzir e direcionar este trabalho na busca de resultados práticos de ordem acadêmica, científico, tecnológico e social.

Aos professores e doutores Raimundo Oliveira de Souza, Francisco Suetônio Bastos Mota, Bruno Coraucci Filho e Marco Antônio Almeida de Souza por terem aceitado o convite e participarem da banca de qualificação e defesa desta Tese de Doutorado contribuindo, assim, com a formação e produção técnico-científica do Brasil.

Ao senhor Jackson de Queiroz Malveira, Coordenador do LARBIO (Laboratório de Referência em Bicombustíveis-NUTEC) pelo acolhimento e amizade durante esse período de desenvolvimento da pesquisa, nos períodos do estágio supervisionado (graduação), pesquisa do mestrado e no doutorado.

A Dra. Érika Almeida Sampaio Braga, pela parceria no desenvolvimento de trabalhos para publicação, materiais de análise laboratorial e pelos incentivos e conselhos que me prestou em vários momentos da minha estadia no NUTEC.

A Dra. Maria Aparecida Liberato Milhome, Coordenadora do LABCAJU (Laboratório de Caju) do NUTEC, pela amizade e ajuda prestada no desenvolvimento da pesquisa de identificação dos ácidos graxos que compõem os biodiesel pela técnica de cromatográfica.

Ao Eng. Francisco Higino Silva Vieira, Coordenador do Laboratório de Inspeção Veicular (LISV), do NUTEC, pelo apoio da análise de opacidade dos gases de exaustão dos combustíveis queimados no motor ciclo diesel estacionário.

Aos alunos (as) de iniciação científica que tiveram a participação no desenvolvimento deste trabalho entre eles: João Lucas Fontinele Victor, Andreia Veras Cortez, ambos do curso de Engenharia de Energias Renováveis; Claudina Lucialina Fortes Correia Silva Ramos e Larissa Quizado Sousa, ambas do curso de Engenharia Química.

A Rochelly Alexandra Cunha Pereira, do curso de Engenharia de Pesca e bolsista de extensão da UFC, e a todos os alunos (as) do PET (Programa de Educação Tutorial), do curso de Engenharia Ambiental da UFC, que participaram da coleta do óleo e gordura residual.

Agradeço ainda aos colegas do curso de doutorado pela amizade e parceria no desenvolvimento de pesquisas para publicação em congressos e revistas científicas como: Ana Vívian Parente Rocha Martins e Bruno Lucio Meneses Nascimento.

Aos funcionários da Coordenação do Curso de Pós-Graduação em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental da UFC, entre eles: Shirley, Erivelton e Xavier pela atenção e prontidão com que me atenderam por todo esse tempo do doutorado.

A minha linda e querida esposa, Juliana Bruno Bandeira Dias, pela tolerância e compreensão nos momentos de ausência para o cumprimento das exigências formas no desenvolvimento deste trabalho e os incentivos prestados e aos meus familiares pela força e ajuda dispendida nos últimos 13 anos de distanciamento.

Ao povo brasileiro, cearense e fortalezense, pelo acolhimento e hospitalidade nos anos da minha estadia no Brasil. Em especial por me tornar um profissional diplomado, com sonhos e metas alcançadas depois de muito esforço, luta, dedicação e perseverança. Registro aqui a minha eterna gratidão pela oportunidade e amizade de aqueles que puderam contribuir de forma direta ou indireta com a minha jornada de estudo pela UFC, iniciada em 2001. Em nome da minha família e do povo guineense (Guiné-Bissau), o nosso muito obrigado.

“Na natureza nada se cria, nada se perde, tudo se transforma”

Lavoisier (1773 – 1794)

“O uso de óleos vegetais como combustível pode parecer insignificante hoje em dia. Mas com o tempo irão se tornar tão importante quanto o petróleo e o carvão são atualmente.”

Rudolf Diesel (1858 – 1913)

RESUMO

As contribuições para o desenvolvimento sustentável devem concentrar-se em três focos: ambiental, econômico e social. O uso de óleos e gorduras animais e vegetais na alimentação humana tem crescido nas últimas décadas e conseqüentemente a geração do óleo e gordura residual (OGR) se transformou em problemas ambientais devido à falta de informação, sensibilização e/ou interesse do poder público e privado, em implantar programas de recolha e destinação adequada deste resíduo para transformação em produtos nobres. A indústria do biodiesel representa uma boa opção de mercado para o aproveitamento do OGR produzido em residências e estabelecimentos comerciais em grandes centros urbanos. A pesquisa teve o objetivo de apresentar uma proposta para produção sustentável de biodiesel a partir do óleo e gordura residual de fritura efetuando um estudo comparativo do processo de purificação (lavagem) do biodiesel com água e com adsorventes sintéticos. Os processos de purificação do biodiesel com a água e com os adsorventes mostraram-se eficientes na remoção das impurezas (sabão, umidade e glicerina livre) contidas nos OGR's neutralizados e bioOGRs com mais de 99% de redução de tais impurezas nas condições otimizadas do processo. Os bioOGRs, blends do bioOGR com o biodiesel de mamona (bioM100) e óleo diesel do petróleo (D95_B5), foram utilizados para abastecer um motor ciclo diesel estacionário e foi medido o nível de opacidade dos gases de exaustão dos combustíveis testados determinando o seu coeficiente de absorção da luz (opacidade). Todos os combustíveis tiveram o seu nível de opacidade inferior a $0,5 \text{ m}^{-1}$, valor máximo estabelecido pela legislação brasileira. Na identificação dos ácidos graxos que compõem os OGR's, por meio da cromatografia gasosa, obteve-se a média da composição dos ácidos graxos insaturados de $76,0 \pm 2,38$ ($51,1 \pm 1,28\%$ de poliinsaturados e $24,9 \pm 1,10\%$ de monoinsaturados) e em menor contribuição os ácidos graxos saturados com média de $23,6 \pm 0,83 \%$. Sobre os efluentes gerados na lavagem dos bioOGRs com água, foram caracterizados e determinados os seus parâmetros físico-químicos, tendo sido verificado a média de $21248,0 \pm 67,3 \text{ mg O}_2/\text{L}$ da demanda química de oxigênio, $2543,0 \pm 2,93 \text{ NTU}$, de turbidez, $10,3 \pm 0,53$ de pH e $453,7 \pm 4,30 \text{ }\mu\text{S/cm}$ de condutividade elétrica do efluente da primeira lavagem do bioOGR.

Palavras-chave: Adsorção, biodiesel, esterificação, neutralização, óleo e gordura residual, transesterificação.

ABSTRACT

Contributions to a sustainable development ought to focus in the following three foci: environmental, economic and social. The usage of oil, animal and vegetable fats in food has grown in recent decades. Therefore consequently, the generation of residual oils and fats (OGR) turned into environmental problems, due to the lack of information, awareness and/or different interests of governments and private institutions in the implementation of collection programs and proper disposals of the aforesaid wastes for the processing into quality recycled products. The biodiesel industry is a good option to market to the use of the OGR produced in household residences and commercial establishments in the major urban centers. The research aimed in this present proposal for the sustainable production of biodiesel from the waste oils and the frying fats, is to make a comparative study of the purification (washing) in the biodiesel with the process of water and synthetics adsorbents. This particular said purification process of the biodiesel with water and treated adsorbents, were effective in removing impurities, such as soap and free glycerin moisture, contained in the neutralized OGR's with over 99% reduction in the impurities under such conditions for an optimized process. The bioOGR's and the bioOGR blended with the biodiesel from the castor (bioM100), as well as the diesel oil (D95_B5), were used to fuel stationary diesel engine cycles and measure the level of opacity in the fuel exhaust gases, tested to determine the coefficient of the light absorption (opacity). All the fuels did have a opacity level below 0.5 m^{-1} , which is the maximum set required by the Brazilian laws. The identification of the composing OGR's by the gas chromatography of the fatty acids, duly obtained from the average composition of unsaturated fatty of the acids 76.0 ± 2.38 ($51.1 \pm 1.28\%$ of polyunsaturated and $24.9 \pm 1.10\%$ monounsaturated) and a lesser contribution of the saturated fatty acids with an average of $23.6 \pm 0.83\%$. Regarding the effluents generated in the bioOGR's washing with the water, this stated characterization determined its physic-chemical parameters, where the average was $21,248.0 \pm 67.3 \text{ mg O}_2/\text{L}$ for the chemical oxygen demand and the $2,543.0 \pm 2.93 \text{ NTU}$ being checked for the turbidity, while 10.3 ± 0.53 was for the pH and the $453.7 \pm 4.30 \text{ }\mu\text{S}/\text{cm}$ was for the electric conductivity in the effluent from the first wash of the bioOGR.

Keywords: Adsorption, biodiesel, esterification, neutralization, residual oils and fat, transesterification.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Mapa das plantas de biodiesel autorizadas no Brasil por capacidade de produção	36
Figura 2. Principais matérias primas utilizada para produção de biodiesel no Brasil -----	37
Figura 3. Efeitos da influência do biodiesel na emissão dos gases de combustão de combustíveis no motor de ciclo Diesel de ônibus -----	63
Figura 4. Foto de amostras de óleos e gorduras residuais coletados no bairro Planalto Pici--	75
Figura 5. Fluxograma de produção do biodiesel por reação de esterificação e/ou transesterificação -----	77
Figura 6. Reator de bancada utilizado nas reações de neutralização, esterificação, transesterificação e hidrólise-----	79
Figura 7. Decantação da mistura reacional de: a) esterificação, b) transesterificação e c) neutralização do óleo e gordura residual -----	82
Figura 8. Foto do evaporador rotativo utilizado na recuperação do metanol -----	83
Figura 9. Foto do cromatógrafo utilizado na caracterização dos ácidos graxos do biodiesel OGR -----	86
Figura 10. Foto do viscosímetro capilar Cannon Fenske a) e equipamento do banho de água termostatizado b) -----	90
Figura 11. Foto de equipamento Pensky-Martens de vaso fechado -----	95
Figura 12. Foto do densímetro digital ANON PAAR -----	95
Figura 13. Foto do refratômetro modelo A.KRUSS OPTRONICS -----	96
Figura 14. Foto do aparelho Karl Fischer utilizado na determinação de umidade em óleo e biodiesel -----	97
Figura 15. Fotos de estufa a) e dessecador b) -----	98
Figura 16. Foto do aparelho Rancimat e fluxograma de análise de estabilidade oxidativa --	99
Figura 17. Foto do motor de ciclo Diesel estacionário da marca Tramontini-SIFANG -----	101
Figura 18. Foto do opacímetro utilizado na medição de gases de exaustão -----	104
Figura 19. Resultados de índice de acidez e umidade de óleo e gordura residual coletado no bairro Planalto Pici -----	107

Figura 20. Resultados de propriedades físico-químicas de OGR de diferentes óleos vegetais refinados utilizadas na fritura da batata -----	108
Figura 21. Resultados de índice de acidez de mistura de óleo e gordura residual de diferente acidez -----	115
Figura 22. Resultados de índice de acidez e sabão de potássio do OGR bruto e OGR neutralizado e purificado com água e adsorventes sorbisil -----	117
Figura 23. Resultados de índice de acidez da fase éster da reação de esterificação de OGR	123
Figura 24. Resultados de glicerina livre em função do tempo de separação da fase éster e fase glicerina -----	126
Figura 25. Resultados de alcalinidade combinada e glicerina livre em função de quantidade de adsorventes -----	128
Figura 26. Resultados de alcalinidade combinada e glicerina livre em função do tempo de contato do biodiesel com adsorventes -----	129
Figura 27. Resultado de alcalinidade combinada e glicerina livre em função da variação da temperatura -----	130
Figura 28. Resultados de viscosidade cinemática do óleo e biodiesel de girassol, milho e soja -----	138
Figura 29. Resultados de viscosidade cinemática e massa específica de blends do biomamona e bioOGR -----	143
Figura 30. Resultados de opacidade de combustíveis durante a combustão no motor de ciclo Diesel estacionário -----	145
Figura 31. Resultados de Demanda Química de Oxigênio de efluentes bruto oriundo do processo de purificação do biodiesel -----	154
Figura 32. Resultados de Demanda Química de Oxigênio de efluentes sintéticos -----	159
Figura 33. Resultados de Demanda Química de Oxigênio experimental de efluentes sintéticos de mistura de analitos -----	160

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Percentual das matérias-primas utilizadas para produção do biodiesel por regiões do Brasil -----	37
Tabela 2. Principais países produtoras, importadores, exportadores e consumidores de óleos vegetais em milhões de toneladas -----	39
Tabela 3. Capacidade instalada da indústria de óleos vegetais no Brasil -----	41
Tabela 4. Propriedades físico-químicas de principais óleos vegetais consumidos no Brasil ---	42
Tabela 5. Propriedades, especificação e valores limites de qualidade do biodiesel -----	45
Tabela 6. Condições operacionais e reacionais de neutralização do óleo e gordura residual --	78
Tabela 7. Condições reacionais e operacionais para reação de esterificação e transesterificação -----	80
Tabela 8. Propriedades físico-químicas dos adsorventes sorbsil R45, R70 e R80 -----	84
Tabela 9. Parâmetros do motor de ciclo Diesel estacionário da marca Tramontini-SIFANG--	100
Tabela 10. Características do opacímetro utilizado na medição de gases de exaustão de combustíveis -----	101
Tabela 11. Parâmetros físico-químicos e métodos de caracterização de efluentes -----	102
Tabela 12. Resultados de parâmetros estatísticos de umidade e índice de acidez de óleo e gordura residuais coletados -----	104
Tabela 13. Resultados de características físico-químicas de óleos vegetais refinados utilizados nas frituras de batata -----	110
Tabela 14. Resultados de índice de acidez de mistura de OGRs com diferente índice de acidez -----	114
Tabela 15. Resultados das características físico-químicas do óleo e gordura residual neutralizado e purificado -----	119
Tabela 16. Resultados de índice de acidez e a respectiva conversão da fase éster da reação de esterificação do óleo e gordura residual-----	122
Tabela 17. Resultados de glicerina livre em função do tempo de decantação da mistura reacional-----	125
Tabela 18. Resultados de alcalinidade combinada e glicerina livre em função de quantidade de adsorvente -----	127

Tabela 19. Resultados de alcalinidade combinada e glicerina livre em função da variação do tempo de contato do adsorvente com o biodiesel -----	129
Tabela 20. Resultados de alcalinidade combinada e glicerina livre em função da variação da temperatura do processo de adsorção com o biodiesel -----	130
Tabela 21. Resultados de características físico-químicas do biodiesel de óleo e gordura residual -----	134
Tabela 22. Resultados das características físico-químicas de biodieseis dos óleos usados na fritura da batata -----	137
Tabela 23. Resultados da composição de ácidos graxos de óleo e gordura coletados no bairro Planalto Pici -----	140
Tabela 24. Resultados de características físico-químicas de biodieseis e óleo diesel fóssil ----	142
Tabela 25. Resultados de opacidade dos combustíveis utilizados para abastecer o motor de ciclo Diesel estacionário -----	146
Tabela 26. Resultados de índice de acidez e umidade de óleo e gordura utilizados na produção do biodiesel para geração de efluente bruto -----	148
Tabela 27. Resultados dos contaminantes de efluentes oriundos da purificação do biodiesel -	149
Tabela 28. Resultados dos parâmetros físicos de efluentes brutos oriundos da purificação do biodiesel com água-----	151
Tabela 29. Resultados de Demanda Química de Oxigênio de efluentes brutos oriundos do processo de purificação do biodiesel -----	153
Tabela 30. Resultados de pH de efluentes sintéticos com diferentes analitos -----	155
Tabela 31. Resultados do cálculo da Demanda Química de Oxigênio teórica dos analitos ----	157
Tabela 32. Resultados de Demanda Química de Oxigênio experimental de efluentes sintético:	158
Tabela 33. Resultados de Demanda Química de Oxigênio experimental da mistura de analitos de efluentes sintéticos -----	159

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABIOVE: Associação Brasileira de Indústrias de Óleo Vegetais

ABNT: Associação Brasileira de Normas Técnicas

AC: Alcalinidade Combinada

AGL: Ácido Graxo Livre

AL: Alcalinidade Livre

ANFAVEA: Associação Nacional dos Fabricantes de Veículos Automotores

ANP: Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

ANVISA: Agência Nacional de Vigilância Sanitária

AOAC: Association of Official Analytical Chemists

AOCS: American Oil Chemist's Society

APHA: American Public Health Association

AT: Alcalinidade Total

BAM: Bacteriological Analytical Manual

BASA: Banco da Amazônia S/A

BioOGR: Biodiesel de Óleo e Gordura Residual

BNDES: Banco Nacional de Desenvolvimento

CEN: Comité Européen de Normalization

CH₃SO₂OH: Ácido Metano Sulfônico

CO: Monóxido de carbono

CONAMA: Conselho Nacional do Meio Ambiente

CRE: Certificados de Redução de Emissões

DBO: Demanda Bioquímica de Oxigênio

DOU: Diário Oficial da União

DQO: Demanda Química de Oxigênio

EO: Estabilidade Oxidativa

EPE: Empresa de Pesquisas Energética

EtOH: Etanol

EUA: Estados Unidos da América

FCC: Food Chemicals Codex

FETRANSPOR: Federação das Empresas de Transportes de Passageiros do Estado do Rio de Janeiro

g: grama

GC: Glicerina Combinada

GEE: Gases de Efeito Estufa
GL: Glicerina Livre
GIOH: Glicerina
H₂SO₄: Ácido Sulfúrico
HC: Hidrocarbonetos
IA: Índice de Acidez
IAL: Instituto Adolfo Lutz
IBGE: Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
IEA: International Energy Agency
IF: Índice de Fumaça
II: Índice de Iodo
IP: Índice de Peróxido
IPI: Imposto sobre Produtos Industrializados
IR: Índice de Refração
IS: Índice de Saponificação
ISO: Organização Internacional de Normalização
KOH: Hidróxido de Potássio
LABOSAN: Laboratório de Saneamento, da Universidade Federal do Ceará
LARBIO: Laboratório de Referência em Biocombustíveis Professor José Expedito Parente Sá, da Fundação Núcleo de Tecnologia Industrial do Ceará
LAT: Laboratório de Análise de Traços da Universidade Federal do Ceará
MDL: Mecanismo de Desenvolvimento Limpo
ME: Massa Específica
MeOH: Metanol
mg: miligrama
MME: Ministério de Minas e Energia
m_{óleo}: Massa do óleo e gordura
MP: Material particulado
NAE: Núcleo de Assuntos Estratégicos da Presidência da República do Brasil
NaOH: Hidróxido de Sódio
NO_x: Óxidos de nitrogênio
NUTEC: Fundação Núcleo de Tecnologia Industrial do Ceará
OGR: Óleo e Gordura Residual
PF: Ponto de Fulgor
PFQ: Parâmetro Físico-Químico

pH: Potencial Hidrogeniônico

P_{KOH} : Pureza do catalisador hidróxido de potássio

PNPB: Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel

PNRS: Política Nacional de Resíduos Sólidos

PROCONVE: Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores

PrOH: Propanol

QC: Quantidade do Catalisador

SO_x : Óxidos de enxofre

TECBIO: Empresa de Tecnologia Bioenergética

U: umidade

UFC: Universidade Federal do Ceará

USDA: United States Department of Agriculture

VC: Viscosidade Cinemática

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	23
1.1 Justificativa	26
1.2 Objetivo Geral	28
1.2.1 Objetivos Específicos	29
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	30
2.1 Processos de obtenção do biodiesel	30
2.1.1 Reação de Esterificação	31
2.1.2 Reação de Transesterificação	32
2.2 Álcoois utilizados na produção de biodiesel: metanol e etanol.....	33
2.3 Catalisadores.....	34
2.4 Produção do biodiesel no Brasil	36
2.5 Produção mundial de oleaginosas	38
2.5.1 Capacidade instalada de processamento de oleaginosas no Brasil	40
2.5.2 Composição e propriedade físico-químicas das principais oleaginosas consumidasno Brasil	41
2.6 Propriedades físico-químicas e especificações do biodiesel	43
2.6.1 Viscosidade cinemática e massa específica	46
2.6.2 Lubricidade	47
2.6.3 Ponto de névoa e de fluidez	47
2.6.4 Ponto de fulgor	48
2.6.5 Poder calorífico	48
2.6.6 Índice de cetano	48
2.6.7 Teor de enxofre e poder de solvência	49

2.7 Processos de refino do óleo e gordura -----	49
2.7.1 Degomagem -----	50
2.7.2 Neutralização -----	51
2.7.3 Branqueamento -----	51
2.7.4 Desodorização -----	52
2.7.5 Winterização ou Fracionamento -----	52
2.8 Processos de purificação do óleo/gordura e biodiesel -----	52
2.8.1 Adsorventes -----	55
2.9 Combustíveis líquidos e a sua combustão nos motores -----	56
2.9.1 Motor de ciclo Diesel e medição de índice de fumaça -----	57
2.9.2 Legislação sobre limites de emissões de gases de exaustão de combustíveis líquidos --	63
2.9.3 Qualidade do combustível e tecnologia do motor -----	64
2.10 Efluentes industriais e técnicas de tratamento -----	65
2.10.1 Parâmetros e padrões de lançamento de efluentes -----	67
2.11 Motivações para a produção e uso do biodiesel -----	69
2.11.1 Benefícios Ambientais -----	70
2.11.2 Benefícios Sociais -----	72
2.11.3 Aspectos Tecnológicos -----	73
3 MATERIAL E MÉTODOS -----	74
3.1 Coletas de amostras -----	74
3.1.1 Coleta do óleo e gordura residual no bairro Planalto Pici -----	74
3.1.2 Acompanhamento do processo de fritura de batata com óleo vegetal refinado -----	75
3.2 Caracterização e tratamento do óleo e gordura residual -----	76
3.3 Produção do biodiesel com o óleo e gordura residual -----	77

3.3.1 Reação de Neutralização do óleo e gordura residual -----	78
3.3.2 Reação de produção do biodiesel por reação de esterificação e transesterificação -----	80
3.4 Purificação do óleo e gordura residual neutralizado e biodiesel bruto -----	81
3.4.1 Decantação da mistura reacional -----	81
3.4.2 Recuperação do álcool em excesso -----	82
3.5 Purificação do óleo e gordura residual neutralizado e biodiesel bruto com água -----	83
3.6 Purificação do óleo e gordura neutralizado e biodiesel bruto com adsorventes-----	84
3.7 Formulação de blends do biodiesel de óleo e gordura residual e mamona -----	85
3.8 Identificação de ácidos graxos por cromatografia gasosa -----	85
3.9 Caracterização físico-química do óleo/gordura e biodiesel -----	86
3.9.1 Índices acidez -----	87
3.9.2 Índice de Peróxido -----	88
3.9.3 Índice de Saponificação -----	89
3.9.4 Viscosidade -----	89
3.9.6 Índice de Iodo -----	91
3.9.7 Glicerina Livre -----	91
3.9.8 Glicerina Combinada -----	92
3.9.9 Alcalinidade Livre e Combinada -----	93
3.9.10 Ponto de Fulgor -----	94
3.9.11 Massa Específica -----	95
3.9.12 Índice de Refração -----	96
3.9.13 Determinação de umidade pelo método de Karl Fischer para biodiesel -----	97
3.9.14 Determinação de umidade por secagem direta em estufa a 105°C para óleo e gordura	98
3.9.15 Estabilidade Oxidativa pelo método de Rancimat -----	98

3.10 Combustão dos combustíveis e medição de índice de fumaça no motor de ciclo Diesel estacionário -----	99
3.11 Caracterização do efluente bruto oriundo da purificação do biodiesel -----	102
3.12 Hidrólise de glicerina bruta obtida da reação de transesterificação alcalina -----	102
3.13 Tratamento estatístico (teste de Tukey) utilizando o programa Assisat -----	103
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO -----	104
4.1 Resultados da coleta e caracterização físico-química do óleo e gordura residual de fritura coletado no bairro Planalto Pici -----	104
4.2 Resultados das propriedades físico-químicas de óleos vegetais refinados utilizados nas frituras da batata -----	108
4.3 Resultados do tratamento de óleo e gordura residual pelo processo de mistura -----	114
4.4 Resultados de sabão de potássio e índice de acidez do óleo e gordura residual neutralizado -----	116
4.4.1 Resultados de características físico-químicas do óleo e gordura residual neutralizado e purificado -----	118
4.5 Resultados de índice de acidez do óleo e gordura residual após a reação de esterificação -----	120
4.6 Resultados de glicerina livre presente na fase éster após a etapa de decantação-----	124
4.7 Resultados de purificação do biodiesel com adsorventes sintéticos sorbsil-----	126
4.7.1 Resultados de alcalinidade e glicerina livre em função da quantidade do adsorvente -	126
4.7.2 Resultados de alcalinidade combinada e glicerina livre em função do tempo de contato do adsorvente com o biodiesel -----	128
4.7.3 Resultados de alcalinidade combinada e glicerina livre em função da temperatura de adsorção -----	130
4.8 Resultados das características físico-químicas do biodiesel de óleo e gordura residual purificado com água e adsorventes sorbsil-----	131
4.9 Resultados das características físico-químicas do biodiesel de óleos vegetais refinados usados na fritura da batata e purificados com o adsorvente sorbsil R70 -----	136
4.10 Resultados da composição química dos ácidos graxos do óleo e gordura residual coletado no bairro Planalto Pici -----	139
4.11 Resultados das características físico-químicas de biodiesel e diesel fóssil -----	141

4.12 Resultados da opacidade e tempo de consumo dos combustíveis no motor de ciclo Diesel estacionário -----	144
4.13 Resultados da determinação de contaminantes do efluente bruto do biodiesel purificado com água -----	147
4.13.1 Resultados dos parâmetros físico-químicos de oleaginosas para geração de efluentes brutos -----	147
4.13.2 Resultados de contaminantes no efluente bruto oriundo da purificação do biodiesel-	148
4.13.3 Resultados dos parâmetros físico-químicos do efluente bruto oriundo da purificação de biodiesel -----	149
4.14 Resultados das características físico-químicas de efluentes sintéticos -----	155
4.14.1 Resultados de pH de efluentes sintéticos -----	155
4.14.2 Resultados de turbidez e condutividade de efluentes sintéticos -----	156
4.14.3 Resultados de Demanda Química de Oxigênio teórica -----	157
4.14.4 Resultados de Demanda Química de Oxigênio experimental -----	158
4.15 Resultados de hidrólise de glicerina bruta obtida da transesterificação alcalina -----	160
5 CONCLUSÕES -----	162
RECOMENDAÇÕES PARA FUTUROS TRABALHOS -----	164
REFERÊNCIAS -----	165

1 INTRODUÇÃO

Desde sua criação, em 2004, o Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB) vem conquistando importantes avanços no que diz respeito à inclusão social, geração de emprego e distribuição de renda entre agricultores familiares produtores de matéria prima. O Brasil reúne condições ideais para se tornar um grande produtor mundial de biodiesel, pois dispõe de extensas áreas agricultáveis, parte delas não propícias ao cultivo de gêneros alimentícios, mas com solo e clima favoráveis ao plantio de inúmeras oleaginosas. O PNPB é, essencialmente, um programa não restritivo. A sua implantação contempla as especificidades regionais no que se refere ao tipo de oleaginosa, não excluindo quaisquer alternativas. Além do agronegócio, o Programa privilegia a participação da agricultura familiar, estimulando a formação de cooperativas e consórcios entre produtores, de acordo com o Ministério de Minas e Energia (MME, 2004).

Para a Empresa de Pesquisa Energética (EPE, 2005), o Brasil é um dos maiores produtores mundiais de biocombustíveis e, reconhecidamente, aquele que estabeleceu o mais bem sucedido programa de substituição de combustíveis líquidos de origem fóssil, usados para transporte, por biocombustíveis renováveis.

O uso de biocombustíveis líquidos pode trazer benefícios diretos àqueles que se dispõem a participar ativamente do processo de substituição dos combustíveis de origem fóssil pelos oriundos da biomassa. Isso porque, segundo o Mecanismo de Desenvolvimento Limpo (MDL), inserido na Convenção do Clima pelo Protocolo de Quioto, os países industrializados podem atender a parte de seus compromissos de redução de emissões de gases de efeito estufa (GEE) através do financiamento de projetos que contribuam para o desenvolvimento sustentável de países em desenvolvimento e, com isso, evitem o aumento - com base no cenário de referenciadas emissões de GEE por esses países. Os benefícios aos que empreendem nesse sentido são expressos em termos de “créditos de carbono”, que se materializam através de Certificados de Redução de Emissões (CRE) emitidos por instituição autorizada e negociáveis em mercados próprios (EPE, 2005).

O Brasil possui inúmeras vantagens comparativas para implantar projetos de biocombustíveis. Isto decorre de sua extensão territorial, das características do solo e das condições climáticas e da capacitação técnica e tecnológica em agricultura. Essas vantagens se traduzem em oportunidades de negócios para a agroindústria e setor de serviços

(transportes), por exemplo, e beneficiam simultaneamente o setor público e o privado. Entretanto, para a obtenção dos créditos de carbono correspondentes a um determinado empreendimento, faz-se necessário percorrer um processo de relativa complexidade, nem sempre claro àqueles que estão diretamente envolvidos com o projeto (EPE, 2005).

No Brasil, a possibilidade de uso energético de óleos vegetais começou a ser discutida em 1975, dando origem ao “Proóleo-Plano de produção de óleos vegetais para fins energéticos”. Além dos óleos vegetais in natura, a gordura animal obtida em matadouros e óleo vegetal que já tenha sido usado em frituras, também pode ser utilizada para obtenção de biodiesel. No preparo de alimentos que utilizam óleo vegetal, independente da origem do óleo (soja, milho ou girassol, amendoim, colza, entre outros), após a sua aplicação na preparação de alimentos há a formação de um grande volume de resíduo com enorme potencial para produção de biodiesel, sabão e ração animal (MOTHÉ *et al.*, 2005).

A produção de biodiesel utilizando óleo e gordura residual, principalmente nas grandes cidades é atualmente uma alternativa que pode se tornar viável do ponto de vista econômico, ambiental e social. Com baixo investimento, determinação, planejamento, espírito cooperativo e parcerias com prefeituras e empresas de saneamento, associações de moradores ou cooperativas de reciclagem, pode se chegar à produção de biodiesel com qualidade e baixo custo (CASTRO *et al.*, 2004).

O óleo e a gordura residual de fritura, quando for descartado inadequadamente na rede de esgoto, poderão contribuir para alimentar ratos, baratas e outros insetos transmissores de doenças, acarretando aumento em gastos com a saúde pública, além de poluir água, mananciais e solo. Este resíduo pode ser aproveitado para a produção de biodiesel, sabão, ração animal, cosméticos, entre outros, potencializando assim, séries de vantagens tais como: social – através da inclusão dos catadores; ambiental – destinação adequada deste tipo de resíduo e econômico – aplicação deste resíduo na produção de biodiesel, ração animal, fabricação de sabão e cosméticos.

A Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA, 2005) definiu, através do regulamento técnico, parâmetros de qualidade para óleos vegetais, gorduras vegetais, creme vegetal e azeite para fim alimentício humano no Brasil, fixando o limite máximo de alguns parâmetros, principalmente, índice de acidez (0,6 mg KOH/g) e índice de peróxido (10 meq/kg), entre outros, para óleos e gorduras refinados.

A fritura dos alimentos tem sido utilizada com maior frequência sendo uma operação de preparação rápida que confere aos alimentos fritos características únicas de saciedade, aroma, sabor e palatabilidade. No processo de fritura, o alimento é submerso em óleo quente na presença de ar, e assim, é exposto à oxidação interagindo com uma série de agentes (ar, água, alta temperatura e componentes dos alimentos), causando degradações em sua estrutura, especialmente quando utilizado por um longo período, gerando compostos responsáveis por odor e sabor desagradáveis, incluindo substâncias que podem causar riscos à saúde do consumidor, tais como irritação do trato gastrointestinal, diarreia, dentre outros (ANVISA, 2004).

As mudanças físicas que ocorrem no óleo ou gordura durante o processo de fritura incluem: escurecimento, aumento na viscosidade, diminuição do ponto de fumaça e formação de espuma. As alterações químicas podem ser resumidas em três tipos diferentes de reações: os óleos e gorduras podem hidrolisar para formar ácidos graxos livres, monoacilglicerol e diacilglicerol, e/ou podem oxidar para formar peróxidos, hidroperóxidos, dienos conjugados, epóxidos e cetonas e/ou podem se decompor em pequenos fragmentos ou permanecer na molécula do triacilglicerol e se associarem, conduzindo a triacilgliceróis diméricos e poliméricos (LAWSON, 1994; RITTNER, 1995; GUPTA *et al.*, 2004).

Ainda segundo os estudos realizados por instituições parceiras da ANVISA (2004), no sentido de estabelecer Regulamento Técnico específico e o propósito de minimizar a decomposição do óleo, prolongar sua vida útil e reduzir os fatores de risco à saúde, recomendou-se seguir 10 Boas Práticas de Fabricação para utilização e descarte de óleos utilizados em frituras, com objetivo de atingir o uso doméstico, pequenos comerciantes, restaurantes, dentre outros. No entanto, ANVISA faz a ressalva de que o ideal é que não haja a reutilização do óleo de fritura.

A Lei 11.097, de 13 de janeiro de 2005, define o biodiesel como: “Biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamentos para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil”.

A utilização do biodiesel representa uma série de vantagens sociais, econômicas e ambientais. Trata-se de um combustível biodegradável não tóxico e essencialmente livre de compostos sulfurados e aromáticos, além de produzir uma queima mais limpa, o que resulta em menores níveis de emissão de poluentes. Apresenta alta lubrificidade, podendo ser

produzido com emprego de tecnologia simples e de fácil transferência para o setor produtivo, além de valorizar a agricultura familiar e a fixação do homem ao campo (PARENTE, 2003).

O biodiesel pode ser utilizado puro ou em misturas. A nomenclatura empregada para as misturas de biodiesel-diesel mineral (BX) refere-se à blend (B) e ao percentual de biodiesel na mistura (X). Desta forma, a mistura de 5% deste combustível ao diesel de petróleo é denominada B5 e assim sucessivamente, até o B100 (biodiesel puro). A produção de biodiesel, a partir de oleaginosas novas (animais e vegetais) ou residuais, pode ser feita por uma série de processos tecnológicos, sendo os mais comuns à esterificação e transesterificação alcoólica por via catalítica ácida, básica ou enzimática.

1.1 Justificativa

Atualmente, a reciclagem de resíduos vem ganhando espaço cada vez maior, não simplesmente porque representa matéria prima de baixo custo, mas, principalmente, porque os efeitos da degradação ambiental decorrente de atividades antrópicas (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. No entanto, muitos casos ainda prevalecem sem qualquer proposta de solução definitiva.

Dentre os materiais que representam riscos de poluição ambiental e, por isso, merecem atenção especial, são os óleos e gorduras residuais usados em processos de fritura de alimentos e processos industriais. O óleo e gordura de origem animal e/ou vegetal estão entre os muitos produtos de difícil degradação no meio ambiente. Não se dissolvem e nem se misturam à água, quando descartados de maneira inadequada no recurso hídrico formam uma camada densa na superfície, que impede as trocas gasosas e a oxigenação, tornando-se um problema para rios e lagoas. No caso de despejo do óleo e gordura no solo, forma-se uma película impermeável que dificulta a infiltração da água no solo e, desta forma, impactando negativamente o meio ambiente.

O Governo Federal vem estabelecendo ações de fomento à gestão de resíduos no país, de acordo com as diretrizes estabelecidas pela Política Nacional de Resíduos Sólidos (Lei 12.305, sancionada em agosto de 2010). Estas ações procuram proporcionar alterações

legais que incentivem a cadeia dos resíduos recicláveis levando em consideração a importância dos vários atores que a compõem.

A Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS) criou um importante instrumento para promover a reciclagem no país: a chamada Logística Reversa que é “o instrumento de desenvolvimento econômico e social caracterizado por um conjunto de ações, procedimentos e meios destinados a viabilizar a coleta e a restituição dos resíduos ao setor empresarial, para o reaproveitamento, em seu ciclo ou em outros ciclos produtivos, ou outra destinação final ambientalmente adequada”.

Também o Governo Federal aprovou a Lei 12.375/10 e o Decreto 7.619/11 que regulamentam a concessão de crédito presumido de Imposto sobre Produtos Industrializados (IPI), até 31 de dezembro de 2014, para aquelas indústrias que utilizarem, como matéria-prima ou produtos intermediários na fabricação de seus produtos, os resíduos recicláveis adquiridos diretamente das cooperativas de catadores de materiais recicláveis. Com isso, o país economiza, gera trabalho para os segmentos mais pobres e, claro, preserva o meio ambiente.

Muitos estabelecimentos comerciais e residências despejam o óleo de cozinha na rede de esgoto, sendo comum a obstrução das tubulações, entupimento das tubulações destinadas a coletar os esgotos domésticos e águas pluviais, contaminação de solo e, desta forma, provocando enchentes e alagamentos em grandes centros urbanos e em muitos casos favorecendo a proliferação de insetos transmissores de doenças.

Dados da USDA (United States Department of Agriculture – Departamento de Agricultura dos Estados Unidos), de abril de 2014 demonstram que a produção mundial de óleos vegetais foi de aproximadamente 169,5 milhões de toneladas, sendo que 165,3 milhões de toneladas foram destinados para o consumo doméstico. Entre os maiores produtores mundiais de óleo vegetal, o Brasil ocupa a sétima colocação, depois da Argentina, com uma produção de 7,99 milhões de toneladas no referido período. Do total de óleo vegetal produzido no Brasil, mais de 87% foi destinado ao consumo doméstico, isto é, 7,03 milhões de toneladas no período em questão (USDA, 2014). Assim, estima-se que o consumo per capita de óleo vegetal, no Brasil seja de 2,41 kg/pessoa/ano, tomando o volume total destinado ao consumo doméstico, segundo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE, 2010). Com esses dados e considerando que a população do Brasil é de aproximadamente 202.567.523 pessoas (IBGE, 2014), o potencial de consumo do óleo e gordura é de 488.187.730,4 kg/ano considerando a média de consumo per capita de 2,41 kg/pessoa/ano.

Sabendo que o número de habitantes de Fortaleza, Ceará, é de 2.551.806 pessoas (IBGE, 2014), pode-se estimar que o consumo do óleo seja de 6.149.852,5 kg/ano na cidade. Em relação à produção de óleo residual de fritura, é difícil estimar devido à falta de pesquisas e estudos que demonstrem a destinação deste tipo de resíduo. Entretanto, sabe-se que a maior parte deste resíduo é lançado incorretamente nas pias, terrenos baldios, córregos, rios, lagoas, entre outros.

A indústria do biodiesel representa uma boa opção de mercado para o aproveitamento do óleo e gordura residual de fritura (OGR) gerada em residências e estabelecimentos comerciais em grandes centros urbanos. Em 2012 a produção industrial do biodiesel no Brasil foi de 2.719.897 m³ com diversas matérias primas, entre elas: soja (2.105.334 m³), algodão (116.736 m³), gordura animal (bovino, suíno e frango) (458.022 m³) e outros (óleo de palma, amendoim, nabo-forrageiro, girassol, mamona, óleo e gordura residual de fritura, outras matérias graxos) com volume de 39.805 m³ (ANP, 2013).

A sustentabilidade do Programa de Produção e Uso do Biodiesel, no Brasil depara com as dificuldades de cunho tecnológico e tem na vertente ecológica outro desafio, cujo alcance depende também da formação de um profissional capaz de atuar na solução de problemas relacionados com os aspectos ambientais que perpassam todos os elos das cadeias produtivas de bioenergia. Um dos caminhos é a implantação de pesquisas profissionais, que tenham uma forte interação científico-tecnológica com o setor produtivo, visando a transformação da produção acadêmica em bens e serviços. Uma pesquisa deste tipo propiciará a inter-relação entre o setor acadêmico e as indústrias, o que poderá estabelecer plataformas tecnológicas dinâmicas e flexíveis, cujo trabalho possa ser viabilizado através de projetos de maior complexidade, que possam prover resultados práticos mais rápidos e expressivos (VIEIRA, 2006).

1.2 Objetivo Geral

Apresentar uma proposta para produção sustentável do biodiesel a partir do óleo e gordura residual de fritura, avaliando o processo de degradação do óleo vegetal refinado utilizado na fritura e efetuando um estudo do processo de purificação (lavagem) do biodiesel com água e adsorventes sintéticos.

1.2.1 Objetivos Especificos

- ✓ Produzir o biodiesel a partir de óleo e gordura residual de fritura pelas reações de esterificação e transesterificação;
- ✓ Comparar os processos de purificação do óleo/gordura neutralizado e biodiesel bruto por método convencional úmido com a água e alternativo seco com os adsorventes sintéticos;
- ✓ Acompanhar o processo de fritura e avaliar a degradação do óleo vegetal refinado após a fritura de alimentos com diversas oleaginosas;
- ✓ Avaliar e comparar o tempo de consumo de combustíveis diesel fóssil e biodieseis e o nível de fumaça preta (opacidade) emitida durante a combustão em um motor estacionário ciclo diesel;
- ✓ Caracterizar o efluente bruto oriundo do processo de purificação convencional do biodiesel
- ✓ Formular o efluente sintético com reagentes químicos comumente encontrados na fase éster (biodiesel bruto) identificando a carga orgânica e a contribuição de cada um no efluente sintetizado;

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Processos de obtenção do biodiesel

No Brasil, as alternativas para a produção de oleaginosas (animais e vegetais) são diversas, o que constitui um dos muitos diferenciais para a estruturação de uma agroindústria de produção e uso do biodiesel no país. Por se tratar de um país tropical, com dimensões continentais, o desafio colocado é o do aproveitamento das potencialidades regionais. Isso é válido tanto para culturas já tradicionais, como a soja, o amendoim, o girassol, a mamona e o dendê, quanto para alternativas novas, como o pinhão manso, o nabo forrageiro, o pequi, o buriti, a macaúba e uma grande variedade de oleaginosas a serem exploradas, segundo a Empresa de Pesquisa Agropecuária do Brasil/Ministério de Agricultura e Pecuária e Abastecimento (EMBRAPA/MAPA, 2005).

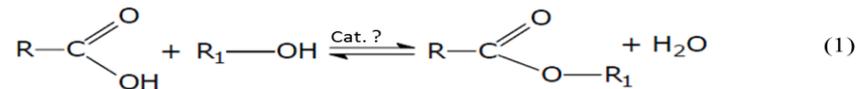
As oleaginosas promissoras para a produção do biodiesel devem ser avaliadas quanto às reais potencialidades técnicas e seus efeitos secundários, como o aproveitamento dos seus subprodutos, e em função desse diagnóstico, modelar essa produção, considerando as características da regionalização, como sazonalidade e escala periódica, para definição de qual tecnologia é aplicável, qual o tamanho das unidades produtoras e, principalmente, os aspectos relacionados à qualidade do biodiesel, fatores que implicam na sua aceitação pelo mercado (EPE, 2005).

O biodiesel é um combustível composto de alquil ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa, produzido a partir da transesterificação e ou/esterificação de matérias graxas, de gorduras de origem vegetal ou animal, e que atenda a especificação contida no Regulamento Técnico nº 4/2012, da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustível (ANP, 2012).

De acordo com Rei (2007), o conhecimento do processo de produção é fundamental para o controle da qualidade, pois é possível compreender a origem de alguns dos contaminantes do produto final. Depois cabe ao engenheiro implementar medidas preventivas ou corretivas para que o produto final cumpra todas as especificações. Existem vários mecanismos de produção de biodiesel. Estes processos consistem na redução do tamanho das moléculas de óleo (moléculas de triglicerídeos) em moléculas de metil ou etil ésteres.

2.1.1 Reação de Esterificação

A esterificação é o processo de obtenção de ésteres, formados a partir da substituição de uma hidroxila (-OH) de um ácido por um radical alcoxi (•OR). O método mais comum é a reação reversível de um ácido carboxílico com um álcool, havendo eliminação de água conforme apresentado na equação 1.



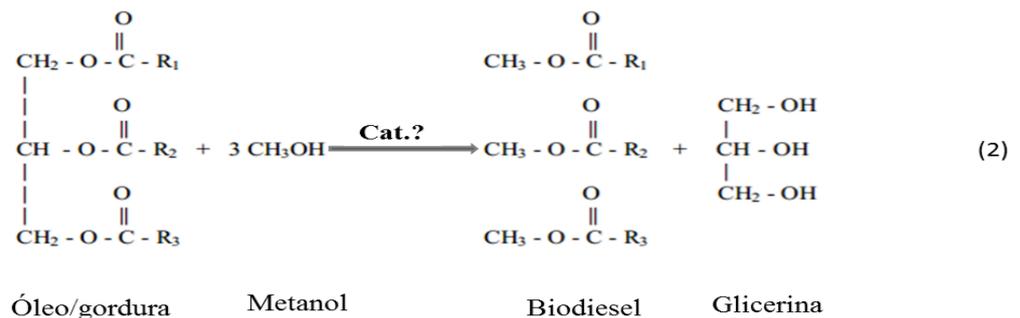
A reação de esterificação emprega, preferencialmente, álcoois de baixo peso molecular, como o metanol e o etanol. A catálise alcalina não é empregada porque a reação preferencial do catalisador seria a de combinar-se com quaisquer ácidos graxos livres para formar sabão. O sabão formado favorece a ocorrência de emulsões entre o álcool e o ácido graxo, desfavorecendo a reação de esterificação.

No caso da utilização da catálise ácida existem duas alternativas: a catálise homogênea e a heterogênea. A homogênea apresenta como desvantagem a dificuldade de remover o resíduo de catalisador do material esterificado. Normalmente, a remoção do catalisador é feita através de lavagem da mistura com álcool, que é separado da fase oleosa por extração. Com este procedimento, uma parte dos ácidos graxos esterificados é perdida, reduzindo o rendimento do processo. A fim de contornar esse problema, podem-se empregar catalisadores sólidos ácidos ou a catálise enzimática para a esterificação de ácidos graxos livres com álcoois normais ou secundários (OLIVEIRA, 2004).

A reação se processa em baixas temperaturas, com alto rendimento de ésteres, mas torna-se necessário separar e recuperar o solvente. A utilização de catalisadores heterogêneos minimiza os custos de separação e purificação, trazendo ainda maior atratividade ao processo de obtenção do biodiesel. Quando a esterificação é feita com álcoois, forma-se água como subproduto, o que pode diluir ou destruir o catalisador ácido. Utilizando-se olefinas não há formação de água, mas deve haver um rígido controle de temperatura (abaixo de 70° C) para evitar uma excessiva polimerização da olefina (OLIVEIRA, 2004).

2.1.2 Reação de Transesterificação

O biodiesel é tradicionalmente obtido através da reação de oleaginosas (animais e vegetais) com um intermediário ativo formado pela reação de um álcool de cadeia curta (etanol ou metanol) com a presença de um catalisador básico, processo conhecido como transesterificação, e os produtos da reação química são um éster (biodiesel) e glicerol conforme ilustrado na equação 2.



A reação de transesterificação pode empregar diversos tipos de álcoois, preferencialmente os de baixo peso molecular, sendo os mais estudados os álcoois metílico e etílico. Freedman *et al.* (1986) demonstraram que a reação com o metanol é tecnicamente mais viável do que com etanol. O etanol poderia ser utilizado desde que anidro (com teor de água inferior a 2%), visto que a água atuaria como inibidor da reação. A separação do glicerol obtido como subproduto, no caso da síntese do éster metílico é resolvida mediante simples decantação, bem mais facilmente do que com o éster etílico, processo que requer um maior número de etapas.

Quanto ao catalisador, a reação de síntese pode utilizar os do tipo ácido ou alcalino. Entretanto, geralmente a reação empregada na indústria é feita em meio alcalino, uma vez que este apresenta melhor rendimento e menor tempo de reação que em meio ácido, além de apresentar menores problemas relacionados à corrosão dos equipamentos. O hidróxido de potássio (KOH), apesar de mais caro que o hidróxido de sódio (NaOH), apresenta vantagens na etapa de separação do éster do glicerol (FREEDMAN *et al.*, 1986).

A utilização de catalisadores heterogêneos, ácidos ou alcalinos, é bem menos estudada que os sistemas homogêneos nesse processo de transesterificação. Cerca de 90% dos processos catalíticos, na indústria química, utilizam catalisadores heterogêneos por vantagens significativas, como:

- ✓ Menor contaminação dos produtos;
- ✓ Facilidade de separação do catalisador do meio reacional;
- ✓ Possibilidade de reaproveitamento do catalisador;
- ✓ Diminuição dos problemas de corrosão.

Outro ponto importante a ser tratado é o equilíbrio químico da reação de transesterificação. A conversão desse processo é usualmente baixa em temperaturas brandas. É possível deslocar o equilíbrio da reação no sentido da produção de biodiesel, através da utilização de grandes excessos de álcool (CORMA, 1995) ou simplesmente retirando-se o glicerol (subproduto formado), sendo esse último o modo economicamente mais atraente.

2.2 Álcoois utilizados na produção do biodiesel: metanol e etanol

O álcool é o principal insumo para produção de biodiesel. Em volume o mesmo representa cerca de 10-15% de insumos consumidos durante a reação. Os álcoois mais utilizados comumente para produção de biodiesel são metanol e etanol. Podem-se utilizar outros álcoois como propanol, isopropanol, butanol e pentanol, mas estes são mais sensíveis à contaminação com água.

O **metanol** é o álcool mais utilizado para produção de biodiesel, obtido do petróleo, fonte não renovável, possui as seguintes propriedades: fórmula molecular CH_3OH , peso molecular 32 g/mol, densidade de 0,799 g/mL a 20° C, ponto de ebulição de 64 a 65° C, líquido incolor, transparente, muito volátil, tem odor característico e levemente alcoólico quando puro.

O **etanol** é um álcool obtido de uma fonte renovável (cana de açúcar ou milho), menos tóxico e desejável para produção de biodiesel, mas possui a inconveniência de ser hidratado e desta forma inviabilizando o seu uso na indústria de biodiesel. É líquido incolor, transparente, muito móvel e volátil, tem odor característico e sabor ardente. Possui fórmula molecular $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, peso molecular 46 g/mol, densidade de 0,775 a 0,795 g/ml a 20° C.

Uma das variáveis mais importantes que afetam o rendimento da reação de transesterificação é a razão molar entre álcool e triglicerídeos (óleo e gordura). A razão molar é quantidade de moléculas de álcool necessária para reagir com uma molécula de triglicerídeos (óleo). A reação de transesterificação requer uma molécula de triglicerídeo e

três de álcool, para produzir três moléculas de biodiesel e uma molécula de glicerol. A transesterificação é uma reação reversível, é preciso um excesso de álcool para deslocar a reação para direita, no sentido de formação de produtos (FREEDMAN *et al.*, 1986; PARENTE, 2003).

Segundo Freedman *et al.* (1984), quando se trabalha com metanol recomenda-se uma razão molar de MeOH/Óleo 6:1 para assegurar uma máxima conversão de triglicerídeos a ésteres. Em caso de etanol, alguns estudos indicam que a razão molar EtOH/Óleo 9:1 seria mais apropriado (MEHER, 2006). Se a quantidade de álcool não for suficiente, o produto final terá monoglicerídeos e diglicerídeos (produtos intermediários da transesterificação), os quais se cristalizam muito facilmente em biodiesel e podem causar entupimento de filtros e outros problemas em motor diesel (MEHER, 2006).

2.3 Catalisadores

Catalisadores têm sido utilizados pela humanidade por mais de 2000 anos. Os primeiros usos mencionados de catalisadores foram na produção do vinho, queijo e pão. Descobriu-se que era sempre necessário adicionar uma pequena quantidade da batelada anterior para fazer a nova batelada. Todavia, foi somente em 1835 que Jons Jacob Berzelius (1779 - 1848) começou a reunir as observações de antigos químicos sugerindo que pequenas quantidades de uma origem externa poderiam afetar grandemente o curso de reações químicas. Esta força misteriosa atribuída à substância foi chamada de catalítica (SCHMAL, 2011).

Em 1894, Oswald expandiu a explicação de Berzelius ao afirmar que catalisadores eram substancias que aceleravam a velocidade de reações químicas sem serem consumidas. Um catalisador é uma substancia que afeta a velocidade de uma reação, mas emerge do processo inalterado. O desenvolvimento e uso de catalisadores é uma parte importante da constante busca por novas formas de aumentar o rendimento e seletividade de produtos a partir de reações químicas (SCHMAL, 2011).

A reação de transesterificação de triglicerídeos pode ser realizada por diferentes processos catalíticos. Os catalisadores utilizados podem ser classificados em homogêneos e heterogêneos (KNOTHE, 2006; PARENTE, 2003).

Catálise homogênea: diz respeito aos processos nos quais um catalisador está em solução com pelo menos um dos reagentes. Os catalisadores alcalinos – hidróxido sódio (NaOH), hidróxido de potássio (KOH), metilatos de sódio e/ou potássio têm sido apontados como os mais adequados e eficientes no processo de produção de biodiesel por reação de transesterificação alcalina. É importante que sejam mantidos em estado anidro para evitar o seu contato prolongado com o ar, pois este diminui a sua efetividade devido à interação com a umidade e com dióxido de carbono atmosférico (MEHER, 2006). Catalisadores *ácidos* – ácido sulfúrico (H₂SO₄), ácido clorídrico (HCl) e ácido sulfônico. Os catalisadores ácidos podem ser utilizados para reação de esterificação de ácidos graxos livres, com a finalidade de convertê-los diretamente em ésteres ou para transesterificação de triglicerídeos.

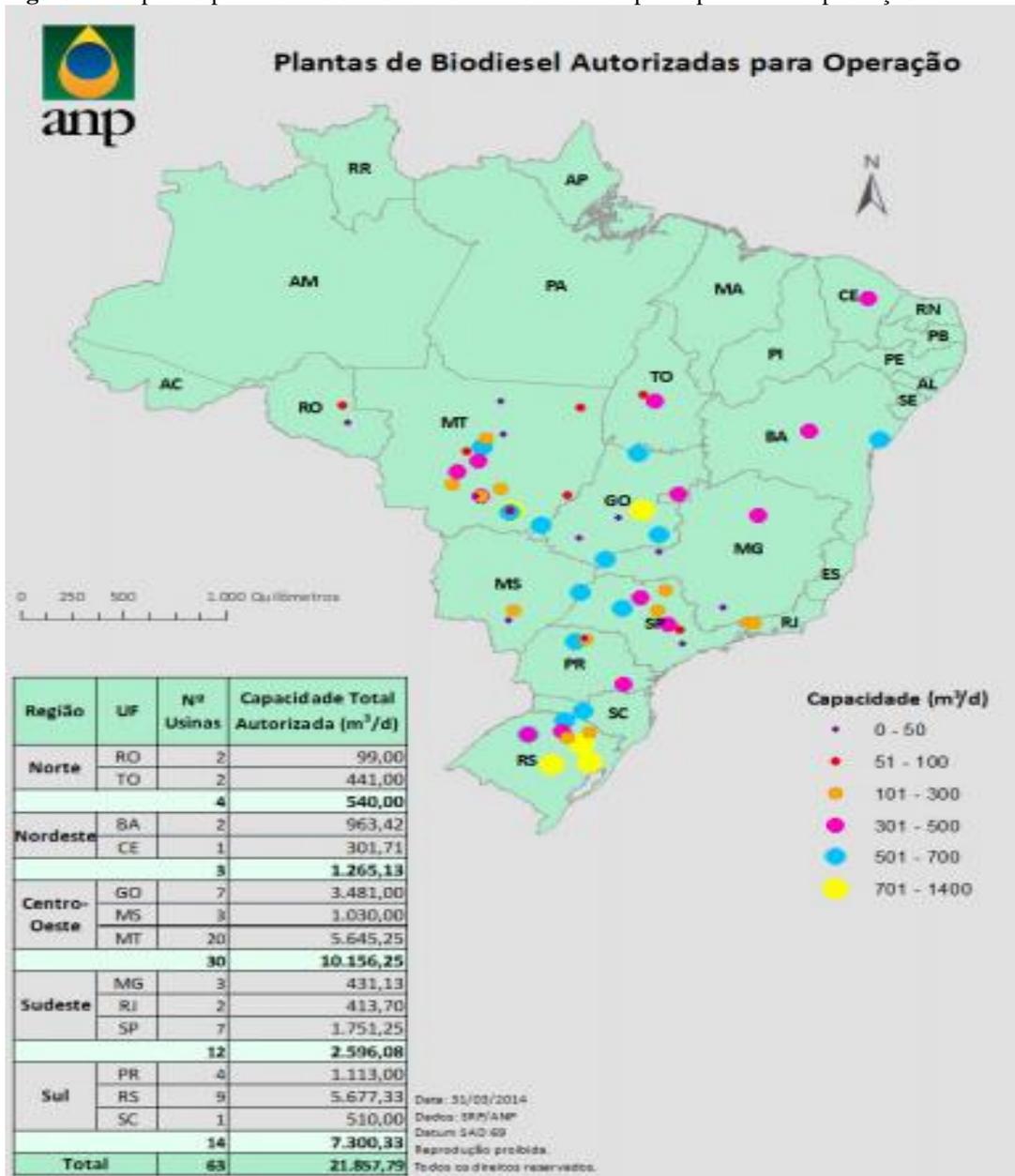
Catálise heterogênea: envolve mais de uma fase; normalmente o catalisador é sólido e os reagentes e produtos estão na forma líquida ou gasosa (SCHMAL, 2011). Têm sido utilizados em escala laboratorial diferentes catalisadores heterogêneos, para promoverem a reação de transesterificação de óleos e gordura animais e vegetais com álcoois de cadeia curta, principalmente, o metanol. Por exemplo, Suppes *et al.* (2001) obtiveram uma conversão de 78% a temperatura de 240° C e valores superiores a 95% a 260° C, utilizando carbonato de cálcio como catalisador. Kim *et al.* (2004) prepararam um catalisador básico sólido de Na/NaOH/ γ -Al₂O₃ que revelou em grande parte a mesma atividade catalítica sob as condições ótimas de reação, comparando com a catálise homogênea na presença de NaOH. Xie *et al.* (2006) investigaram o uso de hidrotalcites na metanólise de óleo de soja, assim como também estudaram a catálise de uma base sólida de potássio sobre Al₂O₃, com o mesmo óleo. Neste último estudo, obtiveram, utilizando como razão molar metanol:óleo de 15:1, tempo de reação de 7 horas e 6,5 % de catalisador, uma conversão de 87%.

O processo mais conhecido, utilizado e até o momento o mais efetivo é a transesterificação com catalisadores alcalinos (MA & HANNA, 1999). No entanto, os óleos e gorduras residuais possuem um alto conteúdo de ácidos graxos livres, e a catálise alcalina não é apropriada devido à reação de ácidos graxos com hidróxidos formando sabão e reduzindo o rendimento de produção de biodiesel. Por este motivo, requer-se outro tipo de processo para neutralizar os ácidos graxos livres, ou pré-tratamento com catalisadores ácidos.

2.4 Produção do biodiesel no Brasil

Atualmente existem 63 plantas produtoras de biodiesel autorizadas pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP, 2014) para operação espalhados em todo o território nacional, correspondendo a uma capacidade total autorizada de 21.857,79 m³/dia (Figura 1).

Figura 1. Mapa das plantas de biodiesel autorizadas no Brasil por capacidade de produção.

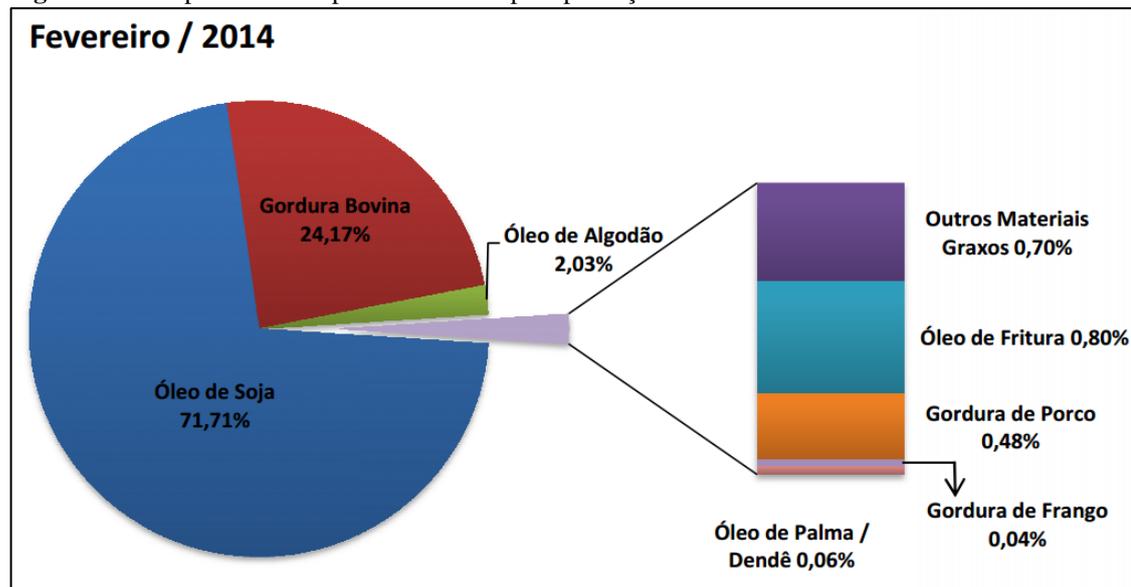


Fonte: ANP, 2014.

Há ainda 2 novas plantas de biodiesel autorizadas para construção e 4 plantas de biodiesel autorizadas para aumento da capacidade de produção. Com a finalização das obras e posterior autorização para operação, a capacidade total de produção de biodiesel autorizada poderá ser aumentada em 1.326,72 m³/dia, que representa um acréscimo de 6% na capacidade atual (ANP, 2014).

As principais matérias primas utilizadas para produção do biodiesel no Brasil estão apresentadas na Figura 2 e Tabela 1 por região do território nacional.

Figura 2. Principais matérias primas utilizada para produção de biodiesel no Brasil.



Fonte: Adaptado de ANP, 2014.

Tabela 1. Percentual das matérias-primas utilizadas para produção do biodiesel por região do Brasil.

Oleaginosa	Unidade	Região do Brasil				
		Norte	Nordeste	Centro-Oeste	Sudeste	Sul
Soja	%	100	53,5	83,1	26,7	70,3
Gordura bovina	%	--	15,4	14,0	67,7	28,1
Algodão	%	--	29,4	0,89	0,16	--
Óleo e Gordura Residual (OGR)	%	--	0,50	1,00	3,49	--
Gordura de porco	%	--	--	0,20	--	1,02
Gordura de frango	%	--	--	0,03	--	0,08
Palma/dendê	%	--	1,18	--	--	--
Outros materiais graxos	%	--	--	0,71	1,95	0,51

Fonte: Adaptado de ANP, 2014.

2.5 Produção mundial de oleaginosas

A indústria óleoquímica é mais do que centenária e vinha perdendo prestígio frente aos avanços da petroquímica face aos ganhos de escala e preços relativamente mais baixos dos derivados do petróleo, pelo menos até a década de 1970. Com a crescente preocupação com a preservação do meio ambiente e a busca pela sustentabilidade em termos de matérias primas e processos, a óleoquímica esta sendo requisitada por faixas de mercado nos produtos de consumo, começando assim, a disputar algumas aplicações industriais. Dentro deste contexto, a óleoquímica engloba os diversos processos de transformação de óleos vegetais e/ou gorduras animais em produtos de alto valor agregado e biocombustíveis alternativos ao diesel. Estes materiais são fontes renováveis, biodegradáveis e apresentam-se na forma de substratos diversificados e de baixo custo (CGEE, 2010).

As matérias primas oleaginosas e proteoleaginosas fornecem os óleos vegetais que tanto quanto as gorduras animais constituem a base da óleoquímica e da produção de biodiesel, assim como de inúmeros outros produtos alimentícios e industriais, para os mais variados fins de acordo com o Centro de Gestão e Estudos Estratégicos (CGEE, 2010).

O uso tradicional dessas matérias-primas vegetais, sobretudo soja, milho, girassol, dendê, tem sido a alimentação humana e animal. Por isso, a destinação de parcela substancial da sua produção para fins energéticos vem suscitando um debate controverso sobre alimentos *versus* usos energéticos. Por outro lado, a pressão mundial voltada para a proteção ao meio ambiente também vem intensificando, e forçando, o uso de técnicas mais sustentáveis de produção bem como o desenvolvimento de processos ecologicamente mais corretos de tratamento e transformação das matérias primas. Os principais óleos vegetais produzidos incluem coco, algodão, oliva, da palma, palmiste, amendoim, colza, soja e girassol (USDA, 2014).

Na tabela 2 são apresentados os principais países produtores, importadores e exportadores de óleos vegetais no mundo. O Brasil aparece na sétima colocação depois da Argentina, com a produção de 7,99 milhões de tonelada e na sexta posição em relação ao consumo doméstico de óleos vegetais em março de 2014 (USDA, 2014).

Tabela 2. Principais países produtoras, importadores, exportadores e consumidores de óleos vegetais em milhões de toneladas.

Produtor/Período	2009/10	2010/11	2011/12	2012/13	2013/Março 14	2013/abril 14
Produção						
Indonésia	25,6	27,2	30,1	32,7	35,6	35,5
China	17,9	19,0	21,0	22,4	23,1	23,2
Malásia	19,9	20,4	20,4	21,6	21,5	21,5
União Europeia	16,7	16,7	16,7	16,5	17,2	17,2
EUA	10,1	9,79	10,0	10,2	10,2	10,2
Argentina	7,69	8,80	8,48	7,44	8,15	8,25
Brasil	7,16	7,81	8,21	7,46	8,01	7,99
Outros	36,4	39,3	42,5	42,4	45,3	45,7
Total	141,5	149	157,4	160,7	169,1	169,5
Importação						
Índia	9,07	8,58	10	10,7	11,8	11,6
China	9,00	8,39	9,23	10,8	10,5	10,4
União Europeia	8,95	8,53	9,12	9,89	9,47	9,34
EUA	3,34	3,61	3,83	3,79	4,14	4,11
Paquistão	2,03	2,12	2,26	2,30	2,50	2,50
Egito	1,90	2,24	2,14	1,91	2,35	2,35
Malásia	2,12	2,38	2,65	1,83	2,57	1,70
Irão	0,97	1,45	1,35	1,48	1,69	1,67
Bangladesh	1,31	1,38	1,41	1,43	1,46	1,46
Turquia	0,62	0,86	1,11	1,26	1,25	1,33
Outros	16,9	18,3	18,5	19,5	19,8	19,8
Total	56,2	57,8	61,6	64,9	67,5	66,46
Exportação						
Indonésia	18,7	18,5	20,7	22,6	23,7	23,1
Malásia	16,5	17,7	17,6	19,2	18,7	18,5
Argentina	5,1	5,59	4,65	4,67	5,21	5,21
Ucrânia	2,69	2,7	3,33	3,32	4,18	3,88
Canadá	1,86	2,49	2,75	2,63	2,78	2,78
União Europeia	1,31	1,62	2,00	2,41	2,02	2,16
Rússia	0,76	0,41	1,80	1,27	1,88	2,00
Outros	10,6	10,8	10,5	11,4	11,1	11,1
Total	57,5	59,8	63,3	67,5	69,6	68,7
Consumo doméstico						
China	26,9	27,7	29,2	31,2	32,9	32,9
União Europeia	24,5	24,3	24,1	24,0	24,3	24,1
Índia	15,1	16,0	16,8	18,1	19,2	19,1
EUA	11,2	11,9	12,8	13,0	13,3	13,3
Indonésia	6,72	7,95	8,92	9,87	9,87	10,8
Brasil	6,06	6,36	6,68	6,79	6,99	7,03
Malásia	5,44	4,77	4,94	4,94	5,18	4,80
Paquistão	3,28	3,4	3,54	3,61	3,81	3,80
Rússia	3,10	3,14	3,21	3,37	3,47	3,46
Argentina	2,42	3,05	3,60	2,94	3,06	3,22
Egito	2,08	2,27	2,42	2,54	2,58	2,58
México	2,16	2,22	2,30	2,35	2,38	2,38
Japão	2,23	2,2	2,16	2,19	2,25	2,22
Turquia	1,66	1,74	1,78	1,92	2,05	2,11
Tailândia	1,67	1,94	2,01	2,05	2,03	2,07
Outros	25,3	27,0	28,3	29,5	30,4	30,5
Total	139,8	145,9	152,8	158,4	163,8	261,6
Estoque						
China	1,13	0,78	1,69	3,62	4,25	4,21
Indonésia	0,5	1,37	1,88	2,13	3,46	4,21
Malásia	2,22	2,56	3,05	2,42	2,60	2,30
União Europeia	2,39	1,66	1,35	1,29	1,53	1,54
EUA	1,99	1,61	1,54	1,16	1,12	1,12
Outros	5,77	7,06	8,42	7,09	7,36	7,40
Total	14,0	15,0	17,9	17,7	20,3	20,8

Fonte: Adaptado da USDA, 2014.

2.5.1 Capacidade instalada de processamento de oleaginosas no Brasil

Sendo o Brasil um país de clima tropical isto facilita o cultivo de várias espécies oleaginosas, nativas ou manejadas, com grande potencialidade para todas as regiões do território nacional. Aqui, se reúnem as condições ideais para a produção de uma variedade de oleaginosas que servem de matéria-prima para o biodiesel.

O país dispõe de várias opções para a produção de óleos vegetais. Existem, assim, várias alternativas para a estruturação do programa de produção e o uso do biodiesel. O desafio é aproveitar ao máximo as potencialidades regionais e obter o maior benefício social da produção do biodiesel, aplicando a tecnologia tanto às culturas tradicionais como: a soja, amendoim, girassol, mamona e algodão, quanto às novas – dendê, pinhão manso, nabo forrageiro, pequi, buriti, macaúba e grande variedade de oleaginosas a serem exploradas (EMBRAPA/MAPA, 2005).

O Brasil possui uma produção de mais de 35% de energia renovável, em relação ao resto do mundo. Em cada uma das cinco regiões brasileiras existem oleaginosas específicas, que são utilizadas na produção do biodiesel: o dendê e o babaçu aparecem na região norte, o algodão e a mamona no nordeste, a soja é utilizada no centro-oeste e no sudeste e o sul faz uso do girassol como matéria-prima (BIODIESELBR, 2010).

Atualmente o Brasil dispõe de mais de 66 fabricas de processamentos de oleaginosas vegetais espalhado em todo o território nacional, sendo processadas as principais matérias primas como: soja, canola, amendoim, algodão e girassol. A Tabela 3 apresenta a capacidade instalada, o percentual de fabricação e envase de óleo das principais empresas beneficiadoras de oleaginosas vegetais no Brasil, de acordo com Associação Brasileira de Indústrias de Óleos Vegetais (ABIOVE, 2014).

Cada tipo de óleo origina um tipo de biodiesel com características próprias e diferentes. O ideal seria utilizar uma combinação de óleos que permitisse obter um biodiesel com as melhores características possíveis. No entanto, devido a fatores económicos e aos parâmetros específicos de cada óleo, o número de óleos usados na produção de biodiesel reduz-se significativamente. O preço da matéria prima na produção de biodiesel resulta entre 70% e 80% do custo de produção final, logo, a escolha do óleo está fortemente interligado ao preço do mesmo. Outra possibilidade é a utilização de óleos alimentares usados, já que o preço da recolha e tratamento dos mesmos é inferior. A recolha de óleos usados também é de

uma extrema importância ambiental, já que um litro de óleo contamina cerca de 1 milhão de litros de água (REI, 2007).

Tabela 3. Capacidade instalada da indústria de óleos vegetais no Brasil.

Estado	UF	Capacidade Total Instalada – 2013					
		Processamento		Refino		Envase	
		Ton/dia	%	Ton/dia	%	Ton/dia	%
Mato Grosso	MT	38736	21,8	3263	13,4	2405	13,5
Paraná	PR	35745	20,1	4030	16,6	2032	11,4
Rio Grande do Sul	RS	31360	17,6	2420	9,95	1973	11,0
Goiás	GO	21485	12,1	3100	12,8	3127	17,5
São Paulo	SP	14173	7,96	6165	25,4	4700	26,3
Mato Grosso do Sul	MS	10590	5,95	1298	5,34	573	3,21
Minas Gerais	MG	9100	5,11	1300	5,35	905	5,06
Bahia	BA	6491	3,65	1090	4,48	969	5,42
Santa Catarina	SC	3200	1,80	674	2,77	349	1,95
Piauí	PI	2800	1,57	120	0,49	180	1,01
Amazonas	AM	2000	1,12	0,00	0,00	0,00	0,00
Maranhão	MA	1500	0,84	300	1,23	300	1,68
Pernambuco	PE	400	0,22	450	1,85	222	1,24
Rondônia	RO	300	0,17	0,00	0,00	40	0,22
Ceará	CE	100	0,06	100	0,41	100	0,56
Total		177980	100	24310	100	17875	100

Ton. – tonelada; % porcentagem.

Fonte: Adaptado de ABIOVE, 2014.

O óleo e gordura além de ser composto por triglicerídeos, também é composto por ácidos graxos livres (0,3-2,0%) que são os responsáveis pela acidez de um óleo, fosfolipídeos (até 0,2%) que são removidos durante a refinação, ceras que causam o turvamento do óleo a 4-5°C, esteróis, terpenoides (um dos responsáveis pela cor) entre outros compostos em pequenas quantidades. Visto que o óleo representa mais de 80% das matérias-primas utilizadas para a produção do biodiesel, torna-se necessário controlar o maior número de parâmetros que em laboratório se é capaz, e que são: densidade, teor de sólidos, índice de acidez, teor de água (REI, 2007).

2.5.2 Composição e propriedade físico-químicas das principais oleaginosas consumidas no Brasil

A aplicação de óleos e gorduras, ao longo dos tempos, tem sido a mais variada, compreendendo desde a iluminação caseira (onde evoluiu para outras formas de energia),

sabões (onde evoluiu para inúmeros tipos de produtos de limpeza e desinfecção), em cosméticos, como ingredientes e veículos de ingredientes, em perfumaria, como um ótimo absorvedor de fragrâncias até sua maior aplicação como alimento, seja como óleo de mesa, salada ou de cozinha, seja na formulação de uma gama extensa de produtos alimentícios, como queijos e demais produtos lácteos, biscoitos, bolos, pratos preparados, entre outras aplicações (CGEE, 2010).

Tabela 4. Propriedades físico-químicas de principais óleos vegetais consumidos no Brasil.

Parâmetros	Unidade	Oleaginosas						
		Algodão	Babaçu	Canola	Coco	Girassol	Milho	Soja
ME	kg/m ³	918 – 926	914 - 917	914,0 - 920,0	908 – 921 1,448	918 - 923	917 - 925 1,465	919 - 925
IR		1,458 - 1,466	1,448 - 1,451	1,465 - 1,467	1,450	1,467 - 1,469	1,468	1,466 - 1,470
IS	mg KOH/g	189 – 198	245 -256	182 - 193	248 – 265	188 - 194	187 - 195	189 - 195
II	g/100g	99 – 119	10 - 18	110 - 126	6 – 11	110 - 143	103 - 128	120 - 143
MI		máx 1,5	má 1,2	máx. 2	máx 1,5	máx 1,5		máx 1,5
IA	mg KOH/g	máx. 0,6	máx. 0,6	máx. 0,6	máx. 0,6	máx. 0,6	máx. 0,6	máx. 0,6
IP	meq/kg	máx. 10	máx. 10	máx. 10	máx. 10	máx. 10	máx. 10	máx. 10
P	g/100g	---	---	0,02	---	---	---	0,02
Composição de ácidos graxos(%)								
C6:0	Capríco	---	---	---	0,4 - 0,6	---	---	---
C8:0	Caprílico	---	2,6 - 7,3	---	5,0 - 10,0	---	---	---
C10:0	Cáprico	---	1,2 - 7,6	---	4,5 - 8,0	---	---	---
C12:0	Láurico	---	40,0 - 55,0	---	43,0 - 51,0	---	---	---
C14:0	Mirístico	<0,4 - 2,0	11,0 - 27,0	<0,2	16,0 - 21,0	< 0,5	< 0,1	< 0,5
C16:0	Palmítico	17,0 – 31	5,2 - 11,0	2,5 - 6,5	7,5 - 10,0	3,0 -10,0	9,0 - 14,0	7,0 - 14,0
C16:1	Palmitoléico	0,5 - 2,0	< 1,2	< 0,6		< 1,0	< 0,5	< 0,5
C18:0	Esteárico	1,0 - 4,0	1,8 - 7,4	0,8 - 3,0	2,0 - 4,0	1,0 - 10,0	0,5 - 4,0	1,4 - 5,5
C18:1	Oléico	13,0 - 44,0	9,0 - 20,0	53,0 - 70,0	5,0 - 10,0	14,0 - 35,0	24,0 - 42,0	19,0 - 30,0
C18:2	Linoléico	33,0 - 59,0	1,4 - 6,6	15,0 - 30,0	1,0 - 2,5	55,0 - 75,0	34,0 - 62,0	44,0 - 62,0
C18:3	Linolênico	0,1 - 2,1	---	5,0 - 13,0		< 0,3	< 2,0	4,0 - 11,0
C20:0	Araquídico	< 0,7	---	0,1 - 1,2		< 1,5	< 1,0	< 1,0
C20:1	Gadolêico	< 0,5	---	0,1 - 4,3		< 0,5	< 0,5	< 1,0
C22:0	Behênico	< 0,5	---	< 0,6	< 0,5	< 1,0	< 0,5	< 0,5
C22:1	Erúcico	< 0,5	---	< 2,0		< 0,5	< 0,5	---
C24:0	Lignocerico	< 0,5	---	< 0,2		< 0,5	< 0,5	---
C24:1	Nervônico	---	---	< 0,2		< 0,5	---	---

ME – massa específica, IR – índice de refração, IS – índice de saponificação, II – índice de iodo, MI – material insaponificável, IA – índice de acidez, IP – índice de peróxido, P – fósforo, máx. – máximo, kg – quilograma, m³ – metro cúbico, mg – miligrama, g – grama, meq – miliequivalente, KOH – hidróxido de potássio.

Fonte: Adaptado da ANVISA, 2005.

O óleo e gordura animal e vegetal são compostos principalmente por moléculas denominadas triglicerídeos (ou triacilgliceróis), que são ésteres de três ácidos graxos ligados a um glicerol. Caracterizam-se por serem insolúveis em água e solúveis em solventes orgânicos

não polares (LAWSON, 1994). Também o óleo e gordura apresetam na sua composição outros compostos como, por exemplo: os não-glicerídeos (fosfatídeos, ceras, esteróis, Carotenóides e Clorofilas, Tocoferóis, vitaminas lipossolúveis A, D, E e K) (MORETTO e FETT, 1998; LAWSON, 1994). A Tabela 4 apresenta as principais características físico-químicas dos óleos vegetais consumidos no Brasil.

A avaliação da identidade e qualidade deverá ser realizada de acordo com os planos de amostragem e métodos de análise adotados e/ou recomendados pela Association of Official Analytical Chemists (AOAC), pela Organização Internacional de Normalização (ISO), pelo Instituto Adolfo Lutz, pela American Oil Chemist's Society (AOCS), pelo Food Chemicals Codex, pela American Public Health Association (APHA), pelo Bacteriological Analytical Manual (BAM) e pela Comissão do Codex Alimentarius e seus comitês específicos, até que venham a ser aprovados planos de amostragem e métodos de análises pelo Ministério da Saúde (ANVISA, 2005).

2.6 Propriedades físico-químicas e especificações do biodiesel

A definição para biodiesel adotada na Lei nº 11.097, de 13 de setembro de 2005, que introduziu o biodiesel na matriz energética brasileira, é:

“Biodiesel: 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”.

Para ANP (2012), por meio da Resolução nº 14/2012 define o biodiesel como um combustível composto de alquil ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa, produzido a partir da transesterificação e/ou esterificação de matérias graxas, de gorduras de origem vegetal ou animal, e que atenda a especificação contida no Regulamento Técnico nº 4/2012.

A especificação do biodiesel para uso comercial é considerada uma etapa essencial para o desenvolvimento de programas de biodiesel, como atestam a experiência europeia e americana. Nestas condições, mesclas de diesel com biodiesel adequadamente especificado, em teores até 20%, podem ser empregadas sem problemas operacionais ou de desempenho em motores convencionais, sem qualquer ajuste ou modificação. Poucas

exceções limitam o emprego de biodiesel ao B5; praticamente todos os fabricantes de motores mantêm a garantia de seus equipamentos quando operam com B20. Tais condições pressupõem sempre o atendimento da especificação do combustível. Cabe observar que a determinação dos teores de biodiesel no diesel ainda requer métodos laboratoriais sofisticados, ao contrário da avaliação dos teores de etanol na gasolina, que pode ser efetuada em campo com relativa facilidade de acordo com Núcleo de Assuntos Estratégicos da Presidência da República do Brasil (NAE, 2005).

Para que se possa avaliar a qualidade dos combustíveis, existem provas físico-químicas que, em conjunto, podem informar sobre a sua aplicação adequada. Os ensaios físico-químicos são realizados para fins de controle na produção e para aplicação do produto certo no lugar certo. Além da viscosidade, característica básica de um combustível, existe outras muito conhecidas e utilizadas nos ensaios, que serão a seguir definidas e discutidas.

As características e as propriedades físico-químicas do biodiesel são semelhantes entre si, dependentemente de sua origem, isto é, tais características são quase idênticas, mas são influenciadas diretamente pelas propriedades e natureza da matéria prima e do agente de transesterificação, se etanol ou metanol (PARENTE, 2003).

O biodiesel oriundo do óleo de mamona, por exemplo, foge um pouco dessa regra no que diz respeito à viscosidade e massa específica. No entanto, as demais propriedades são inteiramente equivalentes. Todavia, o uso do biodiesel de mamona em misturas com o óleo diesel mineral e biodiesel de outras oleaginosas (animal e vegetal) constitui um artifício para corrigir tal distorção. Além disso, estudos mostram que a lubrificidade do biodiesel de mamona é a maior, entre os produzidos a partir de outras matérias primas (PARENTE, 2003).

A Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP, 2012) definiu 26 parâmetros de qualidade de biodiesel comercializado em todo território Brasileiro (Tabela 5), através da Resolução nº 14, de novembro de 2012 e publicado no Diário Oficial da União (DOU) no dia 18 de maio de 2012. Tais parâmetros podem ser determinados pelas propriedades físico-químicas que podem ser analisadas no biodiesel entre qual o ponto de fulgor, viscosidade cinemática, densidade, estabilidade oxidativa, índice de acidez, umidade, cinzas sulfatadas, corrosão ao cobre, resíduo de carbono, número de cetano, glicerina livre, glicerina total, densidade a 20°C, teor de enxofre, ponto névoa, entre outros.

Tabela 5. Propriedades, especificação e valores limites de qualidade do biodiesel.

Característica	Unidade	Métodos		
		BRASIL (ABNT NBR)	EUA (ASTM D)	UE (EN/ISO)
Aspecto	-	-	--	--
Massa específica	kg/m ³	850 – 900 ^a	--	850 – 900 ^b
Viscosidade cinemática à 40°C	mm ² /s	3,0 – 6,0	1,9 - 6,0	3,5 - 5,0
Teor de água, máx.	mg/kg	380	500	500
Contaminação total	mg/kg	24,0	--	24
Ponto de fulgor, mín.	° C	100	130	120
Teor de éster	% massa	96,5	--	96,5
RC 100% destilados, máx.	% massa	0,05	0,05	--
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,020	--	0,02
Enxofre total, máx.	% massa	10	15	10
Sódio + Potássio, máx.	mg/kg	5	Anotar	5
Cálcio + Magnésio, máx.	mg/kg	5	-	5
Fósforo	mg/kg	10	10	10
Corrosão ao Cobre, 3h a 50°C, máx.	-	1	3	1
Número de cetano	-	Anotar	47	51
PEFF, máx.	° C	19*	--	Por região
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,5	0,5	0,5
Glicerina livre, máx.	% massa	0,02	0,02	0,02
Glicerina total, máx.	% massa	0,25	0,25	0,24
Monoacilglicerol, máx.	% massa	Anotar	--	0,80
Diacilglicerol, máx.	% massa	Anotar	--	0,20
Triacilglicerol, máx.	% massa	Anotar	--	0,20
Metanol ou etanol, máx.	% massa	0,20	--	0,20
Índice de iodo	g/100g	Anota	--	--
Estabilidade oxidativa a 110° C	h	6,0	--	6,0

a - 20° C; b - 15° C; máx. - máxima; mín. – mínima; RC – resíduo de carbono; PEFF – ponto de entupimento de filtro à frio.

Fonte: Adaptado de ANP (2012).

É importante citar que os valores limites das diferentes propriedades não são homogêneos entre os países produtores, isso se deve essencialmente a dois fatores: o clima que existe em cada país e as matérias-primas utilizadas. Houve a necessidade de fixar valores limites para as diferentes propriedades a fim de haver certa homogeneidade na produção do biodiesel, em cada país visto que para o biodiesel ser comercializado como combustível deve

cumprir todas as especificações impostas pelas normas em vigor (FELIZARDO, 2003; PARENTE, 2003).

As propriedades fluidodinâmicas de um combustível, importantes no que diz respeito ao funcionamento de motores de injeção por compressão (motores diesel), são a viscosidade cinemática e a massa específica. Tais propriedades exercem grande influência na circulação e injeção do combustível. Afortunadamente, as propriedades fluidodinâmicas do biodiesel, independentemente de sua origem, assemelham-se as do óleo diesel mineral, significando que não é necessária qualquer adaptação ou regulagem no sistema de injeção dos motores (PARENTE 2003).

2.6.1 Viscosidade cinemática e massa específica

A viscosidade, que é uma medida da resistência da vazão de um líquido associado à fricção ou atrito interno de uma parte do fluido que escoar sobre outra, afeta a atomização do combustível no momento de sua injeção na câmara de combustão e, em última análise, a formação de depósitos no motor. Quanto maior a viscosidade, maior a tendência do combustível em causar tais problemas. A viscosidade de óleo e gorduras transesterificados, isto é, biodiesel, é aproximadamente uma ordem de magnitude inferior àquela do óleo e gordura animal e vegetal de origem (KNOTHE, 2006).

A alta viscosidade é a principal propriedade combustível que justifica a razão do abandono relativamente generalizado do emprego de óleos e gorduras animais e vegetais puros como combustíveis diesel alternativos. A viscosidade cinemática, que é relacionada à viscosidade dinâmica empregando a densidade como fator, está incluída como um parâmetro de especificação em normas técnicas relacionadas ao biodiesel (KNOTHE, 2006).

A massa específica (densidade absoluta) de uma substância é o quociente de sua massa pelo seu volume, ou seja, é a massa da unidade de volume dessa substância. Como o volume varia com a temperatura, é necessário especificar a temperatura da medida da densidade. Já a viscosidade é a mais característica importante de um combustível. De modo geral a viscosidade pode ser definida como a resistência oposta ao escoamento de um líquido. Quanto mais espesso o líquido, maior a sua viscosidade e maior a sua resistência para escoar (HILSDORF *et al.*, 2004).

A densidade do biodiesel está diretamente ligada com a estrutura química das suas moléculas. Quanto maior o comprimento da cadeia carbônica do alquiléster, maior será a densidade, no entanto, este valor decrescerá quanto maior for o número de insaturações presentes na molécula. A presença de impurezas também poderá influenciar na densidade do biodiesel como, por exemplo, o álcool ou substâncias adulterantes (LÔBO *et al.*, 2009).

2.6.2 Lubricidade

De certo modo, todos os fluidos são lubrificantes, alguns melhores que os outros. A escolha adequada de um lubrificante é frequentemente responsável pelo funcionamento eficiente ou não de uma máquina. Os produtos derivados do petróleo mostram ser excelentes como lubrificantes em quase todas as situações. Possuem elevada capacidade de adesão e boas propriedades físicas para formação eficiente de película lubrificante (HILSDORF, *et al.*, 2004).

A lubricidade é uma medida do poder de lubrificação de uma substância, sendo uma função de várias de suas propriedades físicas, destacando a viscosidade e a tensão superficial. Diferentemente dos motores movidos à gasolina, os motores a óleo diesel exigem que o combustível tenha propriedades de lubrificação, especialmente, em razão do funcionamento da bomba, exigindo que o líquido que escoar lubrifique adequadamente as suas peças em movimento. Neste caso o biodiesel apresenta uma maior capacidade de lubrificação do que o óleo diesel fóssil (PARENTE, 2003; HILSDORF, *et al.*, 2004).

2.6.3 Ponto de névoa e de fluidez

O ponto de névoa é a temperatura em que o líquido, por refrigeração, começa a ficar turvo, e o ponto de fluidez é a temperatura em que o líquido não mais escoar livremente. Tanto o ponto de fluidez como o ponto de névoa do biodiesel varia segundo a matéria prima que lhe deu origem, e ainda, a o álcool utilizado na reação de transesterificação Hilsdorf, *et al.*, 2004, PARENTE, 2003).

Estas propriedades são consideradas importantes no que diz respeito à temperatura ambiente onde o combustível deva ser armazenado e utilizado. Todavia, no Brasil, de norte a

sul, as temperaturas são amenas, constituindo nenhum problema de congelamento do combustível, sobretudo porque este é misturado a até 5% ao óleo diesel mineral (PARENTE, 2003).

2.6.4 Ponto de fulgor

É a menor temperatura em que um líquido torna-se inflamável momentaneamente em presença de uma chama ou faísca. Esta propriedade somente assume importância no que diz respeito à segurança nos transportes, manuseios e armazenamentos. Os produtos com ponto de fulgor com ponto de fulgor abaixo de 70° C são, por lei, considerados como de manuseio perigoso. O ponto de fulgor do biodiesel, se completamente isento de metanol ou etanol, é superior à temperatura ambiente, significando que o combustível não é inflamável nas condições normais onde ele é transportado, manuseado e armazenado, servindo inclusive para ser utilizado em embarcações (HILSDORF, *et al.*, 2004, PARENTE, 2003).

2.6.5 Poder calorífico

O poder calorífico de um combustível indica a quantidade de energia desenvolvida pelo combustível por unidade de massa, quando ele é queimado. No caso de um combustível de motores, a queima significa a combustão no funcionamento do motor. O poder calorífico do biodiesel é muito próximo do poder calorífico do óleo diesel mineral. A diferença média em favor do óleo diesel do petróleo situa-se na ordem de somente 5%. Entretanto, com uma combustão mais completa, o biodiesel possui um consumo específico equivalente ao diesel mineral (PARENTE, 2003).

2.6.6 Índice de cetano

O índice de cetano ou octanagem dos combustíveis está para motores do ciclo Otto, da mesma forma que o índice de cetano ou cetanagem está para os motores do ciclo Diesel. Portanto quanto maior for o índice de cetano de um combustível, melhor será a

combustão desse combustível num motor diesel. O índice de cetano médio do biodiesel é 60, enquanto para o óleo diesel mineral a cetanagem situa-se entre 48 a 52, bastante menor, sendo esta a razão pelo qual o biodiesel queima muito melhor num motor diesel que o próprio óleo diesel mineral (PARENTE, 2003).

2.6.7 Teor de enxofre e poder de solvência

Como os óleos vegetais e as gorduras de animais não possuem enxofre, o biodiesel é completamente isento desse elemento. Os produtos derivados do enxofre são bastante danosos ao meio ambiente, ao motor e seus pertences. Depreende-se que o biodiesel é um combustível limpo, enquanto o diesel mineral, possuindo enxofre, danifica a flora, a fauna, o homem e o motor.

O biodiesel, sendo constituído por uma mistura de ésteres de ácidos carboxílicos, solubiliza um grupo muito grande de substâncias orgânicas, incluindo-se as resinas que compõem as tintas. Dessa forma, cuidados especiais com o manuseio do biodiesel devem ser tomados para evitar danos à pintura dos veículos, nas proximidades do ponto ou bocal de abastecimento (PARENTE, 2003).

2.7 Processos de refino do óleo e gordura

A obtenção de óleo e gordura animal e vegetal é uma atividade desvinculada da fabricação de biodiesel, uma vez que, normalmente, a indústria de biodiesel limita-se a comprar os óleos e gorduras de que necessita, de conformidade com as especificações diversas fixadas para os diferentes tipos de matérias graxas. A utilização de óleos e gorduras na produção de biodiesel pode ocorrer em sua forma natural de glicerídeos, na forma de ácidos graxos livres ou óleos hidrogenados obtidos desses glicerídeos (gorduras), com a única limitação decorrente de aspectos econômicos envolvidos.

A refinação pode ser definida como um conjunto de processos que visam tornar os óleos brutos em óleos comestíveis. A grande maioria dos óleos e gorduras destinados ao consumo humano é submetida à refinação, cuja finalidade é uma melhoria na aparência, odor e sabor, pela remoção no óleo bruto dos seguintes componentes: substâncias coloides,

proteínas, fosfatídeos e produtos de sua decomposição; ácidos graxos livres e seus sais, ácidos graxos oxidados, lactonas, acetais e polímeros; corantes tais como clorofila, xantofila, carotenoides; substâncias voláteis tais como hidrocarbonetos, álcoois, aldeídos, cetonas e ésteres de baixo peso molecular; substâncias inorgânicas tais como sais de cálcio e de outros metais, silicatos, fosfatos e outros; umidade (MORETTO & FETT, 1998).

As principais etapas do processo de refino de óleo e gordura são: degomagem (hidratação), neutralização (desacidificação), branqueamento (clarificação), desodorização, winterização e hidrogenação.

2.7.1 Degomagem

A maior parte dos óleos contem fosfolipídeos, também conhecidos como fosfatídeos ou simplesmente gomas. Estes fosfatídeos são excelentes agentes emulsificantes e também aumentam as perdas durante o processo de refino. Os fosfatídeos também estão ligados com parte dos metais existentes no óleo bruto. Por esta razão, ambos os constituintes, gomas e metais, são responsáveis pela baixa estabilidade dos óleos desodorizados ou refinados fisicamente (DORSA, 1993).

Esse processo tem a finalidade de remover do óleo bruto fosfatídeos, proteínas e substâncias coloidais, o que reduz a quantidade de álcali durante o subsequente processo de neutralização e diminui as perdas de refinação. Os fosfatídeos hidratáveis podem ser facilmente removidos pela adição de um volume de água equivalente ao volume de gomas. As gomas hidratáveis são insolúveis no óleo e podem ser separadas. Os fosfatídeos não hidratáveis são sais de ferro, sódio e magnésio do ácido fosfátídico e somente podem ser condicionados a uma fase hidratável e, portanto insolúvel no óleo, por tratamento com um ácido concentrado. O conteúdo de gomas não hidratáveis é muito diferente nos diversos óleos e também depende da qualidade das sementes das quais o óleo foi extraído. O conteúdo de fosfatídeos não hidratáveis cresce, por exemplo, durante a estocagem nas sementes danificadas ou úmidas (DORSA, 1993; MORETTO e FETT, 1998).

2.7.2 Neutralização

A neutralização alcalina do óleo vegetal consiste na reação dos ácidos graxos livres, responsáveis pela acidez do óleo, com uma solução de soda cáustica. Estes ácidos graxos serão transformados em sabões que serão removidos do óleo neutro por processo físico. Neste processo consegue-se também uma remoção de fosfatídeos não hidratáveis. A separação dos sabões, a princípio realizada por simples decantação em tachos, atualmente é feita em separadores centrífugos e de forma contínua (DORSA, 1993).

O processo básico (utilizando o óleo de soja como exemplo) consiste em um aquecimento do óleo até cerca de 85° C, pré-tratamento com ácido fosfórico (85% de concentração) para possibilitar a eliminação dos fosfatídeos remanescentes, a neutralização com soda cáustica diluída (16 a 20° Bé) e a separação dos sabões. A quantidade de ácido a ser utilizada pode variar entre 0,05 e 0,2%, dependendo da qualidade do óleo de soja (degomado), ou seja, do teor de fósforo residual. A quantidade de soda a ser dosada é calculada de forma a neutralizar a acidez mineral (do ácido fosfórico), os ácidos graxos livres e ainda de um excesso de soda necessária a formação de eletrólito que favorece a separação dos sabões e evita a formação de emulsões. O excesso de soda pode variar entre 15 a 30% para os óleos de baixa acidez (até 1%) e de 30 a 50% para os óleos de alta acidez (DORSA, 1993).

A mistura de ácido fosfórico assim como a da soda com o óleo é feita em misturadores dinâmicos intensivos de curto tempo de contato. Para o óleo de soja, em que é desejado um tempo de contato maior, devido à baixa acidez, é utilizado um tanque de contato após o misturador, com permanência de 5 a 7 minutos em agitação lenta (MORETTO e FETT, 1998; DORSA, 1993).

2.7.3 Branqueamento

O processo de degomagem já remove certa quantidade de pigmentos e corantes presentes no óleo. A neutralização com álcalis também exibe um efeito branqueador, devido à coagulação e ação química. Todavia, o consumidor exige atualmente óleos e gorduras quase incolores o que é atingido pela adsorção dos corantes com terras clarificantes, ativadas ou

naturais, misturadas, às vezes, com carvão ativado na proporção de 10:1 – 20:1 (MORETTO e FETT, 1998).

2.7.4 Desodorização

A última etapa da refinação de óleo e gordura é a de desodorização que visa à remoção dos sabores e odores indesejáveis. Durante esta etapa são removidos os compostos desenvolvidos durante armazenagem e processamento do óleo e gorduras, tais como: aldeídos, cetonas, ácidos graxos oxidados, produtos de decomposição de proteínas, carotenoides, esteróis fosfatídeos e entre outros; substâncias naturais presentes nos óleos e gorduras, tais como, hidrocarbonetos insaturados e ácidos graxos de cadeia curta e média; ácidos graxos livres e peróxidos. As substâncias odoríferas e de sabor indesejável são, em geral, pouco voláteis, mas sua pressão de vapor é bem superior aquela do ácido oleico ou esteárico. Assim, sob as condições geralmente mantidas durante o processo, ou seja, pressão absoluta de 2 – 8 mm Hg e temperatura de 20 – 25°C com insuflação de vapor direto, alcança-se não somente a completa desodorização, mas também uma quase completa remoção dos ácidos graxos livres residuais (MORETTO e FETT, 1998).

2.7.5 Winterização ou Fracionamento

A winterização consiste em cristalizar a baixa temperatura e separar depois por filtração ou centrifugação os triglicerídeos de ponto de fusão relativamente elevado. Esta técnica é utilizada para óleos ricos em triglicerídeos saturados e é também chamada de fracionamento, porque permite separar frações lipídicas de propriedades diferentes como as oleínas e as estearinas (CHEFTEL, 1976, MORETTO & FETT, 1998).

2.8 Processos de purificação do óleo/gordura e biodiesel

A literatura científica indica a existência de dois métodos de purificação de óleo/gordura e biodiesel: via úmida (lavagem com água) e via seca (adsorção em sólidos).

Atualmente, tem-se constatado que o método de purificação por via úmida é o mais utilizado pelos pesquisadores e pela indústria devido a sua eficiência na eliminação de impurezas, porém gera um grande volume de efluentes devido à necessidade de utilização de grande volume da água no processo.

No que tange ao método por via seca, alguns estudos mostram ser uma alternativa promissora, pois utiliza adsorventes que eliminam a necessidade de utilização de água no processo, e como consequência não gera nenhum efluente líquido. Além disso, este método pode ser realizado em batelada ou em leito fixo na forma de coluna preenchida, em que, dependendo da capacidade de adsorção do adsorvente, o mesmo poderá ser reutilizado.

Dentre os trabalhos científicos entrados na literatura pode-se destacar as pesquisas de Manique *et al.* (2012) utilizando três processos distintos para purificar o biodiesel bruto obtido do óleo e gordura residual de fritura aplicaram dois adsorventes entre eles as cinzas de casca de arroz (CCA), em concentrações de 1%, 2%, 3%, 4% e 5% (m/m), adsorvente comercial magnesol 1% (m/m) e lavagem com solução aquosa de ácido fosfórico (1% de solução aquosa de H_3PO_4). Os autores citados obtiveram com 1% de adsorventes (CCA e magnesol) a redução dos contaminantes inicialmente presentes no biodiesel bruto, como a concentração de potássio de 0,48 mg/kg para valores menores que 0,1 mg/kg tanto com magnesol, quanto com cinzas da casca de arroz, correspondente a eficiência de mais 79%. Para glicerina livre obtiveram a redução de 95,3% para adsorvente magnesol e 30,4% para adsorvente CCA. Também apresentaram resultados com redução de nível de metanol no biodiesel bruto, chegando a valores médios de mais de 98,7% com ambos adsorventes.

Berrios e Skelton (2008) utilizaram dois tipos de resinas de permuta iônica PD206 e BD10 DRY e, além do magnesol como adsorventes para purificação biodiesel do óleo e gordura residual. O biodiesel bruto inicialmente continha glicerina livre de 0,11 e 0,10%, sabão de 0,00091 e 0,00124 mg/kg de duas procedências e com diferentes condições operacionais de adsorção, por exemplo, variando a quantidade de adsorventes de 0,25 a 1% (m/m) e a temperatura (ambiente a 60° C). Com as resinas PD206 e BD10 os autores encontraram reduções significativas de glicerina livre 0,03 e 0,04% e sabão 0,97 e 1,01 mg/kg respectivamente. Com o magnesol os autores obtiveram reduções de glicerina livre de 0,03 e 0,04% e sabão de 2,5 e 3,4 mg/kg respectivamente para os biodieseis de duas procedências. Também Berrios e Skelton (2008), utilizaram a água de abastecimento para purificação do biodiesel e encontraram reduções de nível de glicerina de 0,01% e sabão de 1,15 e 2,11 mg/kg respectivamente.

Faccini (2008) utilizou dois métodos diferentes para purificação de biodiesel de óleo de soja cujos contaminantes são: $1670 \pm 7,3$ mg/kg de sabão; 0,26% de glicerina livre e 0,13% de umidade com os adsorventes magnesol, resina PD206, BD10 DRY e sílica variando as concentrações entre 1 a 2% (m/m). Também se utilizou a água nas concentrações de 5 a 10% (m/m) para purificar o biodiesel de soja. Faccini (2008) encontrou reduções expressivas de sabão com média de 60,8 mg/kg em concentrações de 1 e 2% de magnesol, 60,8 mg/kg com sílica nas concentrações de 1 e 2%, 152,0 e 182,6 mg/kg com resina PD206 nas concentrações de 1 e 2%, respectivamente. Com a resina BD10 DRY obteve a redução de sabão de $212,9 \pm 5,3$ e $243,3 \pm 2,7$ mg/kg nas concentrações de 1 e 2%, respectivamente. Utilizando a água como agente de purificação para remoção de contaminantes, Faccini (2008) encontrou valor de sabão de $158,1 \pm 3$ mg/kg correspondente a 90,5% de redução.

Segundo Rei (2007) o tratamento final mais usual consiste na lavagem do biodiesel com água. Por norma este processo requer entre 2 a 4 lavagens, resultando na perda de algum biodiesel para a água. Para recuperar este biodiesel da água tem de efetuar-se uma dispendiosa destilação flash. Alguma água ficará retida no biodiesel que deverá ser retirada através de uma destilação. A presença de água no biodiesel é gravosa, sendo a problemática semelhante à existente com o diesel mineral. A água que é utilizada nas lavagens, regra geral não poderá ser descarregada na rede de esgotos sem tratamento prévio, ou seja, em grande parte dos casos é necessário a construção de uma Estação de Tratamento de Efluente (ETE) ou o envio desta água para uma Estação de Tratamento de Água (ETA) com a capacidade de tratar esta água.

O magnesol é o silicato de magnésio e tem a capacidade de purificar o biodiesel absorvendo os contaminantes nele existentes, permitindo assim obter um biodiesel limpo sem recorrer às lavagens e destilações. O magnesol tem o inconveniente de ter partículas muito finas na ordem dos 5nm e a sua separação é normalmente de grande complexidade e de elevados custos. Se a quantidade de contaminantes, quando se adiciona o magnesol for muito elevada, forma-se uma emulsão na interface de grandes dimensões, que é muito difícil de separar do biodiesel (REI, 2007).

As resinas de permuta iónica PD206 e BD10DRY, são resinas muito semelhantes, já que ambas têm a capacidade de absorver metanol, água e glicerina e reter por permuta iónica o catalisador e os sais. A grande vantagem das resinas de permuta iónica é a facilidade de implementar ou adaptar em processos já existentes, a menor geração de detritos (1kg de resina é trata entre 1500-2000 kg de biodiesel, dependendo no nível de contaminantes), é uma

operação de baixos custos energéticos e sem operações adicionais como a destilação ou filtração (REI, 2007).

2.8.1 Adsorventes

A sílica (dióxido de silício) é uma importante carga de reforço devido ao seu pequeno tamanho de partícula. Segundo Braum (2006) e Leblanc (2002), a sílica apresenta energia superficial elevada e caráter polar devido à grande concentração de grupos silanóis (-Si-O-H) em sua superfície. A distribuição de densidade eletrônica desigual nos grupos silanóis faz com que os mesmos manifestem um comportamento ácido, que é conhecido como ácido de Bronsted (AIROLDI e FARIAS, 2000).

Os sítios ácidos são os responsáveis pelo controle da reatividade que ocorre na superfície da sílica. Estes centros ácidos são distribuídos aleatoriamente na superfície da estrutura da sílica, e dependendo da maneira como os grupos silanóis encontram-se dispostos, são denominados como vicinais, isolados e geminais (AIROLDI e FARIAS, 2000).

Leblanc (2002) ressalta que a sílica é uma importante carga de reforço devido ao seu pequeno tamanho de partícula. Assim, a sílica apresenta uma similar complexidade partindo de partículas elementares esféricas para agregados e aglomerados. Os agregados da sílica não podem ser quebrados, porém essa carga apresenta uma forte tendência à formação de aglomerados, através de pontes de hidrogênio resultando em fortes interações carga-carga, e a adsorção de materiais polares na sua superfície.

De acordo com Braum (2006) a modificação física da superfície da sílica consiste na adsorção de substâncias químicas através das interações do tipo dispersiva polar, ácido base e ligações de hidrogênio. Exemplos incluem glicóis, glicerol, trietanolamina, aminas secundárias e os acelerantes difenilguanidina e di-otoluilguanidina.

A adsorção é um processo de transferência de um ou mais constituintes (adsorvatos) de uma fase fluida (gás ou líquido) para a superfície de uma fase sólida (adsorvente). Uma vez que os componentes adsorvidos, concentram-se sobre a superfície externa, quanto maior for esta superfície externa por unidade de massa sólida, tanto mais favorável será a adsorção. Por isso geralmente os adsorventes são sólidos com partículas porosas (RUTHVEN, 1984).

O processo de adsorção pode ser físico ou químico. Quando a atração é essencialmente resultado das forças de Van-der-Waals a adsorção física acontece, e a partícula desorvida mantém a sua “identidade”. A adsorção química ocorre quando é formada uma ligação química entre as partículas adsorvidas e a superfície (SCHROEDER e GOTTFRIED, 2002; SCHMAL, 2011; FOGLER, 1999).

O processo de adsorção depende de vários fatores tais como: natureza do adsorvente, adsorvato e das condições operacionais. As características do adsorvente incluem: área superficial, tamanho do poro, densidade, grupos funcionais presentes na superfície e hidrofobicidade do material. Por outro lado, a natureza do adsorvato depende: da polaridade, tamanho da molécula, solubilidade e acidez ou basicidade. As condições operacionais incluem, principalmente: temperatura, pH e natureza do solvente. Outro fator importante é a presença de espécies diferentes do adsorvato, que podem provocar competição por sítios de adsorção (RUTHVEN, 1984; MCKAY, 1996; COONEY, 1999).

2.9 Combustíveis líquidos e a sua combustão nos motores

Os combustíveis líquidos são os mais importantes atualmente. O enorme volume empregado nos motores de combustão interna, nas indústrias e para produção de energia elétrica, entre outros, mostra sua grande importância na vida moderna.

De acordo com Hilsdorf *et al.* (2004), os combustíveis líquidos podem ser classificados em renováveis e não renováveis considerando a sua origem. Também podem ser classificados nos seguintes grupos: petróleo e seus derivados; derivados do alcatrão de hulha ou linhito; destilados dos xistos betuminosos; hidrocarbonetos sintéticos; álcool etílico e biodiesel;

As reações de combustão dos combustíveis líquidos, na realidade, se processam em fase gasosa, sendo oxidado o combustível na forma de vapor. Sabe-se que sobre a superfície de um líquido sempre existe, em equilíbrio, uma fase de vapor, com maior ou menor concentração, dependendo da volatilidade do líquido e da temperatura. Se o líquido for um combustível as suas partículas, no estado de vapor, entram em combustão com o oxigênio do ar, liberando calor. Uma quantidade desse calor será aproveitada para aumentar a temperatura do próprio líquido, conseqüentemente aumentando sua pressão de vapor, e, portanto, um maior número de partículas passarão da fase líquida para fase vapor, com

possibilidade de sofrerem combustão, e assim prossegue a combustão (HILSDORF *et al.*, 2004).

Se o líquido estiver em gotículas, é claro que isso facilitará a sua vaporização e conseqüentemente a combustão. Por esse motivo é que os combustíveis líquidos são em geral, injetados no espaço de combustão na forma de uma névoa fina ou por pulverização. A mistura íntima entre o combustível e o ar pode ser obtido após a injeção do combustível ou uma parte do ar pode ser introduzida em mistura com o combustível (HILSDORF *et al.*, 2004).

A introdução do combustível líquido no espaço de combustão, que já está aquecido, vai provocar também um craqueamento (cracking) térmico e catalítico das moléculas do combustível, conduzindo a compostos mais voláteis. Eventualmente, até carbono e hidrogênio livre podem surgir em fragmentos moleculares muito pequenos, favorecendo a oxidação. Além disso, o brusco aquecimento provoca um aumento da energia cinética das moléculas, elevando a sua atividade e conseqüentemente a sua reatividade com o oxigênio (HILSDORF *et al.*, 2004; SINGH *et al.*, 2014). Tem-se, portanto, na combustão de líquidos, uma prévia vaporização e eventualmente fenômenos de decomposição e reformação das moléculas do combustível.

2.9.1 Motor de ciclo Diesel e medição de índice de fumaça

A matriz energética brasileira pode ser considerada atualmente como uma das mais limpas do mundo. As fontes renováveis para geração de energia no Brasil alcançaram, em 2012, segundo dados do Balanço Energético Nacional, a participação de 42,4%, em relação a todas as outras formas e fontes disponíveis (MME/EPE, 2010).

A biomassa e a hidroeletricidade são as principais fontes de energia renovável no Brasil. Segundo estudos da Agência Internacional de Energia (IEA, 2013), a parcela de energia renovável da matriz brasileira pode ser considerada três vezes superiores à média mundial. Estes indicadores demonstram a potencialidade brasileira para produção e geração de energéticos renováveis, onde o biodiesel certamente encontrará seu caminho e modo de contribuição.

O primeiro motor ciclo de Diesel ou motor de ignição por compressão foi inventado pelo alemão, Rudolf Diesel (1858 a 1913), em que o funcionamento do mesmo se

deu com a utilização do óleo de amendoim durante a feira de Paris, e desde então, tem sido utilizado o óleo diesel para fornecer energia necessária aos usuários deste equipamento (SILVA, 2006; GRABOSKI *et al.*, 1998).

O consumo de combustíveis fósseis derivados do petróleo como o diesel, tem impactado significativamente a qualidade do meio ambiente, sendo a poluição do ar das grandes cidades um dos efeitos mais notáveis. A poluição ocasionada pela combustão do óleo diesel traz externalidades negativas, tais como: efeitos nocivos à saúde humana através da exposição a diversos poluentes; efeitos nocivos locais, como smog fotoquímico e chuva ácida; e efeitos ambientais globais, como alterações do clima em função do aumento da concentração de CO₂ na atmosfera (MMA, 2008; SILVA, 2006).

Dentre os poluentes primários emitidos à atmosfera pela combustão do diesel, encontram-se os óxidos de enxofre (SO_x), os óxidos de nitrogênio (NO_x), o monóxido de carbono (CO), os hidrocarbonetos (HC), além de material particulado (MP), que são extremamente prejudiciais à saúde e comprometem a qualidade do ar (BIARD, 2002).

Atualmente, as emissões de dióxido de carbono chegam a cerca de 4 toneladas por pessoa a cada ano, quando calculadas sobre a população mundial; essas emissões anuais são às vezes expressas como uma tonelada per capita de carbono; as pessoas nos países desenvolvidos possuem médias anuais mais elevadas do que aquelas nos países em desenvolvimento: 11 *versus* 2 toneladas de CO₂ por pessoa. Para uma aproximação razoavelmente segura, a quantidade de calor liberada pela queima de uma substância contendo carbono é diretamente proporcional à quantidade de oxigênio que ela consome. Partindo deste princípio pode-se comparar a quantidade de CO₂ liberada quando diferentes combustíveis carbônicos são queimados e, por meio desta comparação, pode-se decidir qual combustível é preferível do ponto de vista do aquecimento global (BAIRD, 2002; DEMIRBAS, 2009).



Com base na estequiometria destas reações, tem-se que, por mol de O₂ consumido, e, assim, aproximadamente, por joule de energia produzido, tem-se a seguinte sequência de geração de menos dióxido de carbono entre os combustíveis descritos nas reações acima: etanol < gás natural < petróleo < carvão, em uma razão de 1:1,33:1,5:3

respectivamente. No entanto, a utilização de biocombustíveis contribuirá significativamente para geração de CO₂ que posteriormente será reintegrado ao processo natural de fotossíntese, podendo possibilitar a comercialização deste como crédito de carbono em bolsas de valores do mundo inteiro.

Em geral a combustão de qualquer combustível produz distintos compostos químicos como dióxido de carbono (CO₂), monóxido de carbono (CO), água (H₂O), nitrogênio (N₂), oxigênio (O₂), hidrocarbonetos (HC), ozônio (O₃), óxidos de nitrogênio (NO_x), óxidos de enxofre (SO_x), material particulados, conforme descrito na equação 7 (DEMIRBAS, 2009).



É de consciência mundial que a poluição é fator preocupante, o que está levando muitos países a se organizarem e desenvolverem protocolos compromissados em reduzir os índices de emissões de gases poluentes resultantes de combustões em indústrias, veículos automotores e em motores estacionários. Em face à essas exigências, os fabricantes de veículos e motores a combustão interna vêm pesquisando e desenvolvendo formas alternativas de alimentação destes motores através de combustíveis renováveis e ecologicamente corretos (LIMA e SILVA, 2013).

O Protocolo de Kyoto determinou que, no período de 2008 a 2012, os países do Anexo I (desenvolvidos) devem reduzir em 5% suas emissões de gases de efeito estufa (GEE) para a atmosfera, com base nos níveis monitorados em 1990. Apesar de não haver obrigatoriedade destas reduções para os países em desenvolvimento, como o Brasil, os mesmos podem contribuir através de projetos de Mecanismo de Desenvolvimento Limpo (MDL), e gerar créditos de carbono a serem comercializados com países do Anexo I (MMA, 2008; EPA, 2011).

Os créditos de carbono são gerados pela implantação de projetos que reduzem as emissões de gases de efeito estufa, como eficiência energética, substituição de combustíveis fósseis (ex: diesel) por combustíveis renováveis (biodiesel, biogás, etanol), ou através de projetos de sequestro de CO₂, como reflorestamento (BASTO; DAMASCENO, 2007).

A avaliação dos níveis de opacidade (fumaça preta) é um indicador do estado de conservação dos veículos a diesel e um meio de medir o desempenho ambiental de um determinado combustível em ciclo diesel. A opacidade é utilizada em todo o mundo para classificar os níveis de emissão de veículos a diesel usados em testes de campo, em especial,

no Brasil, nos programas de Inspeção e Manutenção (I/M). Segundo a Resolução CONAMA 251/99, a medição de opacidade deve ser realizada com um equipamento chamado opacímetro, que deverá ser homologado pelo INMETRO. O uso deste equipamento deverá seguir a norma brasileira NBR 13.037, gás de escapamento emitido por motor de ciclo Diesel em aceleração livre – determinação da opacidade – método de ensaio.

Várias pesquisas têm sido relatadas com os testes de combustão do biodiesel, óleo diesel fóssil e a mistura de ambos os combustíveis em diferentes proporções e em distintos motores de ciclo diesel estacionário. Dentre os trabalhos pode-se citar Lin *et al.* (2010) investigaram a combustão do biodiesel de óleo e gordura residual (B100), diesel fóssil (D100) e blends dos dois combustíveis (renovável e não-renovável respectivamente) em proporções de 5% (D95B5), 10% (D90B10), 20% (D80B20) e 30% (D70B30) de biodiesel misturado ao diesel fóssil com baixo teor de enxofre para abastecer um motor diesel estacionário. Entre os gases de exaustão determinados pelos pesquisadores está o material particulado com valor médio de 0,229; 0,217; 0,211; 0,212 e 0,212% para D95B5, D90B10, D80B20 e D70B30, respectivamente. As reduções do material particulado observado pelos pesquisadores representam -5,24; -7,86; -7,42 e -7,42% de redução para D95B5, D90B10, D80B20 e D70B30, respectivamente, em comparação ao D100.

Pereira *et al.* (2007) testaram o óleo diesel fóssil e blends do biodiesel de óleo de soja em diferentes proporções (0, 20, 50 75 100%) com o diesel, num motor diesel estacionário da marca BRANCO, modelo BD 2500 nas condições de funcionamento de 3490 rpm e taxa de consumo de 14,7 g/min e avaliaram a emissão de gás de exaustão. Os pesquisadores obtiveram reduções de níveis de monóxido de nitrogênio-NO (8,74%), dióxido de nitrogênio – NO_x (-8,91%), monóxido de carbono – CO (-10,35), dióxido de enxofre – SO₂ (-52,6%) e hidrocarbonetos – CH (-32,0%) e aumento da emissão de dióxido de carbono – CO₂ (+21,7%) com o uso do biodiesel de soja (B100) em comparação ao diesel fóssil nas mesmas condições de funcionamento do motor.

Behçet (2011) avaliou a combustão de óleo diesel e biodiesel de óleo de peixe anchova em motor diesel estacionário funcionando em diferentes regimes de rotação (1000 a 2500 rpm) e obteve reduções, em média, de -4,6; -21,3; -33,4% nas emissões dos gases CO₂, CO, HC, respectivamente. Por outro lado, houve aumento de +9,63%, +29,37% e +7,54% NO_x nas concentrações de 25, 50, 75, 100% (v/v) de biodiesel misturado ao diesel mineral em comparação ao diesel de petróleo. No que se refere à opacidade, o autor encontrou reduções de

+9,23%; +13,3%; +19,0% e +22,3%, quando comparado com o óleo diesel nas emissões de fumaça para B25, B50, B75 e B100, respectivamente.

Öner e Altun (2009) investigaram a combustão de diesel mineral (D100), biodiesel de gordura animal (B100) e blends de diesel com biodiesel em diferentes proporções (D95B5, D80B20 e D50B50). Para os blends, os pesquisadores obtiveram reduções de 14; 15,5; 4,5 e 14,5% na emissão de CO em comparação ao combustível diesel quando o motor foi abastecido com D95B5, D80B20, D50B50, B100, respectivamente. A média das emissões de NO_x para D95B5, D80B20, D50B50, B100 foram menores do que o diesel fóssil em 20,2; 40,1; 11,5 e 38,5%, respectivamente. Em relação ao nível de fumaça preta, os autores obtiveram, em média, para D95B5, D80B20, D50B50 e B100, reduções de -15,9; -27,2; -45,4 e -56,8%, respectivamente, nas mesmas condições com o uso de D100.

Silva (2013) pesquisou o desempenho, desgaste e emissões de motor diesel operando com biodiesel puro (B100) e obteve os resultados que apontam para diminuição da emissão de gases de exaustão da combustão dos biodieseis em comparação ao diesel de petróleo (D100). A análise das emissões gasosas na operação com os biocombustíveis (biodiesel do óleo de palma – BP100 e mistura de biodiesel de óleo de soja -70%, óleo de algodão 20% e gordura de sebo bovino 10% - BSAS100) demonstraram uma redução de -23,3% na emissão de CO na operação com BP100 e -33,3% na operação com BSAS100 aumento de +2,25% na emissão de CO₂ na operação com BP00 e 2,37% na operação com BP100 e aumento de +22,3% e +22,9% de NO_x nas operações com BP100 e BSAS100, respectivamente. Além disso, foi observada uma redução de -11,6% na opacidade e -8,11% no coeficiente de absorção de luz na operação com BSAS100, quando comparado com os níveis apresentados na operação com D100, o que demonstra bom comportamento do biodiesel nas reações de combustão.

Geanezi *et al.* (2006) estudaram o desempenho e emissões na exaustão de um motor diesel operando com biodiesel de soja (BS100), nabo forrageiro (BNF100), diesel de petróleo (D100) e os blends de diesel com biodiesel na proporção de 50% entre os combustíveis. Os pesquisadores obtiveram reduções de nível de emissão de fumaça do BNF100 (0,11m⁻¹) em comparação ao óleo diesel metropolitano, que apresentou o valor médio de 0,44 m⁻¹.

Moreira (2008) pesquisou a influência do biodiesel nas emissões de poluentes num motor turbo diesel estacionário variando a quantidade de biodiesel misturado ao diesel petróleo em proporções de 0, 25, 50, 75 e 100%. O autor obteve opacidade com variação de 0,08 m⁻¹ na combustão do diesel fóssil (D100). Para os blends (diesel e biodiesel) nas proporções de 25 e 75% a opacidade foi de 0,0 e 0,06 m⁻¹, respectivamente. Já com o biodiesel puro (B100) foi

apresentado valor de $0,04 \text{ m}^{-1}$ de opacidade. As diferenças apresentadas na opacidade foram influenciadas pela rotação do motor, cujo valor mínimo e máximo de funcionamento foi de 750 e 4000 rpm, respectivamente.

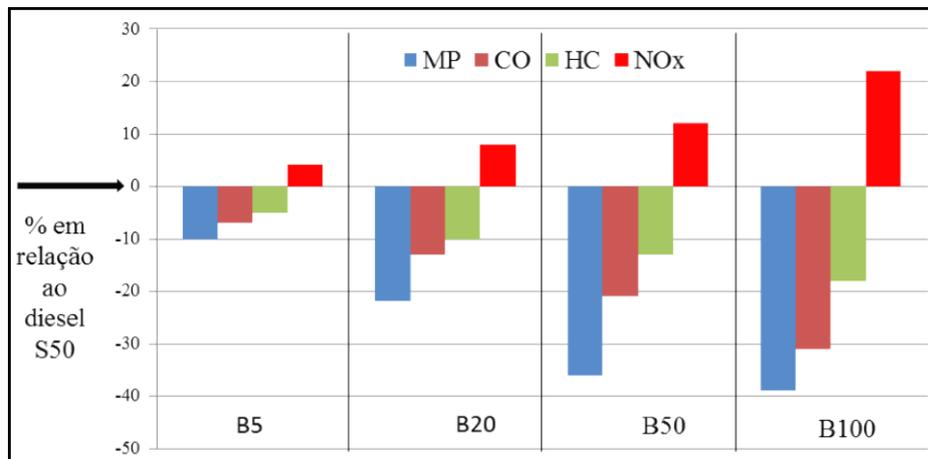
Lima *et al.* (2013) estudaram a utilização de biodiesel de dendê (BD100), biodiesel de mamona (BM100), óleo diesel (D100) e as misturas dos biodieseis com óleo diesel fóssil, nas proporções de 5, 25, 50 e 75% de cada biodiesel misturado ao diesel (DBD e DBM), em um trator agrícola com o objetivo de avaliar o consumo do combustível e a opacidade. Os pesquisadores encontraram para opacidade com os biodieseis a média de $1,38$ e $1,42 \text{ m}^{-1}$ para BD100 e BM100, respectivamente. Por outro lado, o mesmo índice foi $1,72 \text{ m}^{-1}$ para D100, um aumento de 20,3 e 17,4% em comparação aos biodieseis de BD100 e BM100, respectivamente. Em relação aos blends, foi observada pelos pesquisadores uma diminuição de opacidade com o aumento do percentual do biodiesel no óleo diesel mineral, com média de opacidade de 1,67; 1,39; B25; B50 e $1,21 \text{ m}^{-1}$ para B5, B25, B50 e B75, respectivamente.

Estudos experimentais foram realizados pela Associação Nacional de Transporte Público (ANTP, 2011) em alguns transportes públicos (ônibus) da cidade de São Paulo, utilizando óleo diesel fóssil, biodiesel e blends dos dois combustíveis (diesel fóssil e biodiesel), denominados de B5, B20, B50 e B100 %. Nota-se que houve uma redução de material particulado (-39%), monóxido de carbono (-31%) e hidrocarbonetos (-18%) com a utilização de B100 (100% de biodiesel), se comparado ao diesel fóssil com 50 mg/kg de enxofre na sua composição, tomando como referência a linha horizontal sinalizada pela seta em negrito (zero) e por outro lado, houve acréscimo de composto de nitrogênio (NO_x) em todos os níveis do biodiesel adicionado ao diesel fóssil, conforme ilustrado na Figura 3. O efeito redutivo do material particulado é extremamente benéfico para o meio ambiente e, conseqüentemente, para saúde pública em grandes centros urbanos, devido ao acúmulo deste no ar atmosférico e consumido durante o processo de metabolismo respiratório das pessoas.

A Federação das Empresas de Transportes de Passageiros do Estado do Rio de Janeiro (FETRANSPOR) realizou uma pesquisa com 30 veículos automotores pesados (Ônibus urbano) na cidade do Rio de Janeiro, durante 12 meses utilizando o óleo diesel contendo 5% de biodiesel (D95B5) e óleo diesel com 20% de biodiesel (D80B20) na sua composição. A pesquisa foi dividida em dois grupos de ônibus fornecidos por três empresas; 14 ônibus foram abastecidos com o combustível D80B20 e 16 ônibus com D95B5, estes últimos denominados veículos sombra (FETRANSPOR, 2011). Os resultados obtidos pela pesquisa mostraram que os níveis de opacidade dos veículos que utilizaram o combustível D80B20 foram menores em comparação

aos mesmos veículos na utilização de diesel D95B5. As reduções apresentadas de opacidade foram de -11% na empresa Viação Ideal, -13% na Rodoviária A Matias e -39% na Real Auto Ônibus, com o combustível D95B5. Ainda segundo a mesma pesquisa não houve relatos de problemas mecânicos nos veículos em todas as empresas participantes da pesquisa. Foi também observada maior diluição do óleo lubrificante nos veículos movidos a D80B20 nas empresas Viação Ideal e Rodoviário A. Matias, conforme análises realizadas pelas empresas, distribuidoras, laboratórios e montadoras (FETRANSPOR, 2011).

Figura 3. Efeitos da influência do biodiesel na emissão dos gases de combustão de combustível no motor de ciclo Diesel de ônibus.



Fonte: Adaptado de ANTP, (2011).

Uma propriedade importante do biodiesel é a sua habilidade em reduzir as emissões de particulados totais do motor. Emissões de particulados são definidas pela Environmental Protection Agency (EPA) como materiais condensados ou materiais sólidos coletados em um filtro apropriado, a temperaturas menor e igual 52° C. Portanto, materiais particulados incluem fumaça, combustível, derivados de óleos lubrificantes e aerossóis contendo ácido sulfúrico (MCCORMICK e ALLEMAN, 2006 apud KNOTHE, *et al.*, 2006).

2.9.2 Legislação sobre limites de emissões de gases de exaustão de combustíveis líquidos

A primeira ação pública de grande impacto foi à criação do Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores (PROCONVE), aprovado pela Resolução nº 18 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) em 1986. Ele instituiu o controle das emissões dos veículos novos, nacionais ou importados, comercializados no Brasil.

A Lei Federal no 8.723, de 29 de outubro de 1993, consolidou o PROCONVE, definindo os limites de emissão para veículos leves e pesados novos, entre outros requisitos. O Programa seguiu a experiência dos países desenvolvidos, exigindo que os veículos e motores novos atendessem a limites máximos de emissão em ensaios laboratoriais padronizados. Também estabeleceu o licenciamento ambiental dos protótipos de todos os modelos produzidos e comercializados no país.

2.9.3 Qualidade do combustível e tecnologia do motor

A gasolina teve sua especificação melhorada ao longo das fases do PROCONVE, com a redução do teor de enxofre de 1000 ppm, em 2002, para 400 ppm em 2007, e para 80 ppm, em 2009. A retirada completa do chumbo tetraetila da gasolina ocorreu em 1991, viabilizando a introdução dos conversores catalíticos (ANTP; FETRANSPOR, 2011).

O Brasil foi o primeiro país a utilizar gasolina sem chumbo em escala nacional, sem necessidade de uma fase de implantação progressiva, graças à adição de 22% de etanol anidro, utilizado para aumento da octanagem devido às suas propriedades antidetonantes. A adição de etanol à gasolina trouxe, imediatamente, redução da ordem de 30% na emissão de CO da frota antiga (carburada) dos veículos. Graças ao Programa, os veículos leves apresentavam, em 2008, redução média de cerca de 95% na emissão de poluentes, em relação ao período pré-PROCONVE. As emissões médias de HC dos veículos leves novos foram reduzidas em cerca de 30 vezes e as emissões de NO_x, em 15 vezes (ANTP; FETRANSPOR, 2011).

Quanto aos veículos a diesel, sua participação na frota brasileira era, em 1986, de apenas 8%. Isso causou o adiamento de medidas de limitação das emissões de CO, HC e NO_x. Foi definido somente o limite para o índice de fumaça (K), um bom indicador do potencial poluidor do veículo, a partir de janeiro de 1989.

A ANP não regulamentou a tempo a especificação do diesel S50 (com 50 ppm de teor de enxofre), pois a Petrobras não disponibilizou esse combustível em quantidade suficiente para a realização de testes de desenvolvimento de motores, alegando que a ANP ainda não havia especificado o S50; por sua vez, a ANFAVEA não desenvolveu motores, catalisadores e filtros capazes de obedecerem aos novos limites de emissão para 2009. A nova especificação do diesel S50 só foi estabelecida pela Resolução ANP nº 32, de outubro de

2007, mediante forte pressão dos órgãos ambientais e da opinião pública (ANTP; FETRAESP, 2011).

2.10 Efluentes industriais e técnicas de tratamento

O objetivo de um processamento industrial é a transformação de matérias primas em produtos. Como decorrência desse processamento, além do produto cuja fabricação é intencional, são gerados outros materiais de maneira não intencional, alguns dos quais tem valor comercial e outros que são totalmente indesejáveis. Esses últimos são os resíduos industriais, aos quais é necessário dar-lhes um destino, pois não podem ser acumulado indefinidamente nos locais onde são gerados (VILLEN, 2001).

No Brasil, os efluentes em grande parte dos centros urbanos e das áreas industriais não são devidamente tratados, sendo lançados indiscriminadamente nos corpos d'água, comprometendo a fauna, a flora e a qualidade de vida da população. Assim pesquisas sobre tratamentos de efluentes vêm se intensificando ao longo do tempo, sendo crescente o interesse em novas tecnologias (VON SPERLING, 1996; MELLO, 2007).

Na perspectiva de desenvolver tecnologias capazes de minimizar o volume e a toxidez dos efluentes industriais, vários estudos têm sido realizados visando a remoção de substâncias contaminantes e sua completa mineralização. O objetivo de qualquer tratamento de contaminantes em água é sempre a mesmo: eliminar certos contaminantes, normalmente misturas complexas de compostos orgânicos e inorgânicos, presentes no efluente de maneira que uma vez tratado cumpra as especificações exigidas pelos órgãos ambientais competentes (NOGUEIRA e JARDIM, 1998).

A utilização de água pela indústria pode ocorrer de diversas formas, tais como: incorporação ao produto; lavagens de máquinas, tubulações e pisos; águas de sistemas de resfriamento e geradores de vapor; águas utilizadas diretamente nas etapas do processo industrial ou incorporadas aos produtos; esgotos sanitários dos funcionários. Exceto pelos volumes de águas incorporados aos produtos e pelas perdas por evaporação, as águas tornam-se contaminadas por resíduos do processo industrial ou pelas perdas de energia térmica, originando assim os efluentes líquidos (GIORDANO, 1999).

As descargas dessas águas residuárias nas redes coletoras de esgotos municipais podem provocar a corrosão dos coletores, problemas de saúde nos trabalhadores responsáveis

pela manutenção e toxidez ou sobrecarga aos processos biológicos de tratamento. Deve-se ainda considerar que a disposição dessas águas no solo pode provocar, em determinadas situações, a contaminação de lençol freático ou acúmulo de produtos tóxicos em plantas e animais. Se lançados em cursos de água, esses efluentes podem provocar, dependendo da quantidade em que são dispostos e de sua composição físico-química, a destruição da vida aquática originalmente ali existente (VILLEN, 2001).

Para Teixeira e Jardim (2004), os métodos de tratamento de efluentes industriais convencionais podem ser basicamente, divididos em dois grupos: os métodos baseados na transferência de fases (precipitação, coagulação, floculação dentre outros) e os chamados processos oxidativos avançados, baseados na destruição de poluentes. O desenvolvimento de tecnologias adequadas ao tratamento de efluentes tem sido objeto de grande interesse nos últimos tempos, devido ao aumento da conscientização e rigidez das questões ambientais.

As regulamentações relacionadas com a qualidade das águas vêm se tornando cada vez mais restritivas, principalmente, em função da constatação definitiva da vulnerabilidade deste recurso essencial. Em função de ineficiência, elevado custo e complexidade operacional dos tratamentos existentes no momento, as tecnologias alternativas têm recebido bastante atenção nos últimos anos (TIBURTIUS; PERALTA-ZAMORA e LEAL, 2004).

Os processos químicos praticados nas refinarias, unidades petroquímicas, indústrias têxteis, indústria de papel, farmacêutica, cosmética e curtumes podem vir a contaminar o meio ambiente por acidentes. Nesses casos, faz-se necessário o emprego de métodos que permitam mais rapidamente descontaminar o solo e os recursos aquáticos. Vários processos físicos, químicos e biológicos têm sido propostos para essa descontaminação. Os processos biológicos são, em geral, empregados em razão do baixo custo operacional, não obstante, apresentam como desvantagem um tempo considerado longo para remediação. Por outro lado, métodos físicos e/ou químicos têm sido empregados para a remediação mais rápida da contaminação de efluentes aquosos com sucesso (TEIXEIRA E JARDIM, 2004).

O Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) normatizou o lançamento de efluentes industriais por intermédio da Resolução nº 430/2011, fixando os limites dos parâmetros para minimizar os possíveis impactos ambientais após o tratamento do efluente bruto, e delegando aos órgãos estaduais e municipais de controle ambiental a responsabilidade pelo apoio técnico e fiscalização quanto ao cumprimento da legislação disponível e aplicável ao local. No Estado do Ceará, o órgão ambiental, Secretaria de Meio Ambiente do Ceará

(SEMACE) padronizou por meio da portaria nº 154/2002 o lançamento de efluente industrial após o tratamento, sendo este mais restritivo se comparado ao do CONAMA.

O efluente industrial de qualquer natureza deve ser submetido a um tratamento adequado antes do seu lançamento em corpos receptores. Para caracterização, tanto da quantidade, quanto da qualidade dos afluentes (efluentes brutos) à Estação de Tratamento de Esgotos (ETE), é necessária a análise dos parâmetros estabelecidos como parâmetros de controle de qualidade, assim, como também, quais devem ser os procedimentos e os reagentes adequados para o tratamento.

É importante justificar que poucos trabalhos se dedicaram à investigação qualitativa e quantitativa dos contaminantes do biodiesel, possivelmente devido à recente implementação da indústria do biodiesel e, sendo assim, este trabalho também se propõe a identificar e quantificar os contaminantes nos efluentes resultantes da purificação do biodiesel de óleo e gordura residual de fritura obtido por reação de transesterificação alcalina.

2.10.1 Parâmetros e padrões de lançamento de efluentes

Os processos de tratamento a serem adotados, as suas formas construtivas e os materiais a serem empregados são considerados a partir dos seguintes fatores: a legislação ambiental regional; o clima; a cultura local; os custos de investimento; os custos operacionais; a quantidade e a qualidade do lodo gerado na estação de tratamento de efluentes industriais; a qualidade do efluente tratado; a segurança operacional relativa aos vazamentos de produtos químicos utilizados ou dos efluentes; explosões; geração de odor; a interação com a vizinhança; confiabilidade para atendimento à legislação ambiental; possibilidade de uso dos efluentes tratados (GIORDANO, 1999).

Para caracterizar a carga poluidora dos efluentes industriais é necessário o conhecimento prévio do processo industrial para a definição do programa de amostragem. As informações importantes a serem obtidas são: lista de matérias-primas, principalmente aquelas que de alguma forma possam ser transferidas para os efluentes; fluxograma do processo industrial indicando os pontos nos quais são gerados efluentes contínuos ou intermitentes; identificar os pontos de lançamento de efluentes; definir o sistema de medição de efluentes e instalá-lo. O ritmo produtivo também deve ser conhecido, não só os horários dos turnos de trabalho, como também o das operações de limpeza, manutenção, ou por processos industriais

sazonais (indústrias de frutas, produtos têxteis relacionados à moda, cosméticos, bebidas, entre outros) (GIORDANO, 1999).

Para Villen (2001), os componentes ou as características das águas residuárias que provocam a poluição em águas naturais, quando nelas lançadas sem adequado tratamento são principalmente, os seguintes:

- a) matéria orgânica que ao ser degradado reduz o nível de oxigênio dissolvido na água, podendo ocasionar a mortandade de peixes e a formação de ambientes malcheirosos;
- b) componentes tóxicos, como metais pesados, cianetos, sulfatos, entre outros, que causam inibição às atividades vitais da microfauna, microflora e peixes;
- c) sais inorgânicos de cálcio e magnésio, principalmente, que aumentam a dureza da água, prejudicando a sua posterior utilização industrial;
- d) nutrientes (nitrogênio e fosforo, por exemplo) que podem provocar o crescimento indesejável de algas (eutrofização);
- e) microrganismos patogênicos;
- f) temperatura elevada, que pode provocar o aumento na temperatura dos cursos de água acima do nível letal para os peixes, ou acelerar as reações bioquímicas, de forma a aumentar o grau local de desoxigenação;
- g) pH excessivamente alto ou baixo, que pode provocar efeitos tóxicos locais na fauna e na flora;
- h) materiais grosseiros, óleos e graxas, espumas, corantes, entre outros que deterioram a aparência da água e influem negativamente na capacidade de reoxigenação natural dos cursos de água.

Ainda de acordo com Giordano (1999), os parâmetros escolhidos para a caracterização dos efluentes devem ser representativos da carga poluidora; servirem para a definição do processo de tratamento; servirem para o dimensionamento da estação de tratamento; atenderem ao programa de monitoramento estabelecido para o atendimento à legislação ambiental. A caracterização físico-química das águas, esgotos sanitários, efluentes industriais e também dos resíduos industriais (resíduos sólidos industriais - RSI), consiste em serviços de determinação no campo e a utilização do controle analítico de laboratório relativo aos parâmetros sanitários e ambientais.

Neste contexto, as características dos efluentes da indústria do biodiesel são inerentes à composição das matérias primas, das águas utilizadas no processo de lavagem e do

processo produtivo do biodiesel, isto é, o tipo do óleo e gordura, o álcool etílico ou metílico, o tipo do catalisador básico ou ácido escolhido para catalisar a reação de esterificação e/ou transesterificação. A concentração dos poluentes nos efluentes é função das perdas do biodiesel no processo de purificação, descartes de efluentes de lavagem de equipamentos e vidrarias, incorporações de solventes utilizados na caracterização das matérias primas e controle de qualidade do produto final.

Os parâmetros para o monitoramento das condições e padrões de lançamento dos efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados diretamente no corpo receptor desde que obedecem as condições e padrões previstos na Resolução nº 430/2011, resguardadas outras exigências cabíveis. Os principais parâmetros considerados para o lançamento são:

I - condições de lançamento de efluentes: a) pH entre 5 a 9; b) temperatura: inferior a 40°C, sendo que a variação de temperatura do corpo receptor não deverá exceder a 3°C no limite da zona de mistura; c) materiais sedimentáveis: até 1 mL/L em teste de 1 hora em cone *Inmhoff*. Para o lançamento em lagos e lagoas, cuja velocidade de circulação seja praticamente nula, os materiais sedimentáveis deverão estar virtualmente ausentes; d) regime de lançamento com vazão máxima de até 1,5 vezes a vazão média do período de atividade diária do agente poluidor, exceto nos casos permitidos pela autoridade competente; e) óleos e graxas: óleos minerais: até 20 mg/L; óleos vegetais e gorduras animais: até 50 mg/L; f) ausência de materiais flutuantes; eg) Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO 5 dias a 20° C): remoção mínima de 60% de DBO sendo que este limite só poderá ser reduzido no caso de existência de estudo de autodepuração do corpo hídrico que comprove atendimento às metas do enquadramento do corpo receptor;

II - Padrões de lançamento de efluentes: parâmetros inorgânicos e orgânicos constantes na mesma Resolução.

2.11 Motivações para a produção e uso de biodiesel

As grandes motivações para a produção de biodiesel são os benefícios sociais e ambientais que esse novo combustível pode trazer. Contudo, em razão dos diferentes níveis de

desenvolvimento econômico e social dos países, esses benefícios devem ser considerados diferentemente (HOLANDA, 2004).

Uma das principais definições do Programa de Produção e Uso do Biodiesel brasileiro foi a de que o biodiesel teria como base o desenvolvimento social e mercadológico, assim como a proteção do meio ambiente. Do ponto de vista social, é definido que o programa precisa estar apoiado em ações que estimulem a distribuição de renda e a geração de empregos, diminuindo a desigualdade social no país. O pilar mercadológico busca disponibilizar meios para tornar o produto barato em sua fabricação, rentável em sua venda e de qualidade técnica superior à de seus concorrentes.

As vantagens do biodiesel como combustível para motores de ciclo Diesel são a sua portabilidade, disponibilidade imediata, renovabilidade, maior eficiência de combustão, e menor teor de enxofre e compostos aromáticos ((MA e HANNA, 1999; KNOTHE *et al.*, 2006); o índice de cetano mais elevado, e maior biodegradabilidade (MUDGE e PEREIRA, 1999;. SPEIDEL *et al.*, 2000; ZHANG *et al.*, 2003). As principais vantagens do biodiesel citadas na literatura incluem sua origem nacional, o que ajudaria a reduzir a dependência dos países não produtores do petróleo em relação a importação deste último, a sua biodegradabilidade, alto ponto de fulgor, e lubricidade inerente à forma pura (Demirbas, 2008 apud MITTELBAACH e REMSCHMIDT, 2004; KNOTHE *et al.*, 2006).

2.11.1 Benefícios Ambientais

O consumo de combustíveis fósseis derivados do petróleo tem um significativo impacto na qualidade do meio ambiente. A poluição do ar, as mudanças climáticas, os derramamentos de óleo e a geração de resíduos tóxicos são resultados do uso e da produção desses combustíveis (HOLANDA, 2004).

A poluição ocasionada pela combustão do óleo diesel traz externalidades negativas, tais como: efeitos nocivos à saúde humana através da exposição a diversos poluentes, elencados a seguir; efeitos nocivos locais, como smog fotoquímico e chuva ácida; e efeitos ambientais globais, como alterações do clima em função do aumento da concentração de CO₂ na atmosfera (BAIRD, 2002; MUDGE e PEREIRA, 1999;. SPEIDEL *et al.*, 2000; ZHANG *et al.*, 2003).

Durante o processo de combustão do óleo diesel mineral, todo o CO₂ removido pelas plantas decompostas há milhões de anos (que contribuíram para a formação de combustíveis fósseis) é rapidamente retornado para a atmosfera, o que contribui para a intensificação do efeito estufa. Diferentemente do que ocorre durante a combustão do diesel mineral, o CO₂ liberado na queima do biodiesel é reciclado por absorção, durante o crescimento das oleaginosas, por meio do processo de fotossíntese (fixação de carbono); ou seja, o carbono fixado pela fotossíntese compensa parte daquele liberado na atmosfera pelo processo de combustão. Desta forma, a produção do biodiesel faz parte de um processo cíclico natural que auxilia a minimização do efeito estufa, uma vez que há um equilíbrio entre a massa de carbono fixada e aquela liberada ou dispersa na atmosfera. Em outras palavras, trata-se de um combustível constituído de carbono neutro, caso não sejam consideradas as emissões provenientes dos processos de colheita de matéria-prima, da aplicação de fertilizantes, do transporte, dentre outras atividades relativas à cadeia de produção do biodiesel (FETRANSPOR, 2011).

Dentre os poluentes primários emitidos à atmosfera pela combustão do diesel, encontram-se os óxidos de enxofre (SO_x), os óxidos de nitrogênio (NO_x), o monóxido de carbono (CO), os hidrocarbonetos (HC), além de material particulado (MP), que são extremamente prejudiciais à saúde e comprometem a qualidade do ar. O material particulado (MP), quando suspenso na atmosfera, pode atingir os alvéolos pulmonares, além de causar uma série de danos à saúde humana, como bronquite, asma, mal-estar, câncer de pulmão, dor de cabeça, enjoo, irritação dos olhos e garganta, dentre outros malefícios. Em geral, os problemas causados pelo material particulado, assim como pelos demais poluentes citados anteriormente, atingem pessoas mais sensíveis, como idosos, crianças e indivíduos com problemas respiratórios (MUDGE e PEREIRA, 1999;. SPEIDEL *et al.*, 2000; ZHANG *et al.*, 2003; BAIRD, 2002; YOUNG, 2010).

Além disso, a combustão do diesel faz retornar à atmosfera grandes quantidades de carbono. Este “retorno” de carbono para a atmosfera, através do dióxido de carbono (CO₂), vem contribuindo para a intensificação do efeito estufa, aquecimento global e mudanças climáticas, o que, conseqüentemente, contribui para cenários catastróficos, como o derretimento de neves “eternas”, calor exagerado, aumento do nível do mar, furacões, alagamentos, dentre outros (RICKLEFS, 2003; BAIRD, 2002).

2.11.2 Benefícios Sociais

O grande mercado energético brasileiro e mundial poderá dar sustentação a um imenso programa de geração de emprego e renda a partir da produção do biodiesel (HOLANDA, 2004).

Estudos realizados pelo Ministério do Desenvolvimento Agrário, Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, Ministério da Integração Nacional e Ministério das Cidades mostram que a cada 1% de substituição de óleo diesel por biodiesel produzido com a participação da agricultura familiar podem ser gerados cerca de 45 mil empregos no campo, com uma renda média anual de aproximadamente R\$ 4.900,00 por emprego. Admitindo-se que para um emprego no campo são gerados três empregos na cidade, seriam criados, então, 180 mil empregos. Numa hipótese otimista de 6% de participação da agricultura familiar no mercado de biodiesel, seriam gerados mais de 1 (um) milhão de empregos (HOLANDA, 2004).

O Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel busca alavancar a economia agrária dos pequenos produtores, criar melhores condições de vida em regiões mais carentes, dinamizar a agricultura e gerar emprego no setor primário, que no Brasil é de imensa importância para o desenvolvimento social. Com isso, contribui-se para evitar o êxodo do trabalhador do campo, reduzindo o inchaço das grandes cidades e seus efeitos nocivos para o planejamento regional e urbano.

Criado pelo governo federal, o Selo Combustível Social foi estabelecido no intuito de garantir distribuição de renda junto com o crescimento do mercado de biodiesel. As usinas produtoras deste biocombustível, para terem direito ao selo, necessitam assinar contratos de compra de matéria-prima com a agricultura familiar em um percentual mínimo, variável por estado, a fim de comprovar sua intenção de adquirir uma parte de toda a sua matéria-prima da agricultura de baixa renda (Anuário da Indústria do Biodiesel, 2010). Atualmente, 20% das oleaginosas utilizadas para produção do biodiesel são provenientes da agricultura familiar, e 80% são provenientes das médias e grandes empresas (FETRANSPOR, 2011).

2.11.3 Aspectos Tecnológicos

Óleos e gorduras animais ou vegetais utilizadas na produção do biodiesel consistem em produtos naturais formados por um grupo de compostos orgânicos, os ésteres, que são produzidos pela união de um álcool e ácidos graxos. A reação mais utilizada para a obtenção do biodiesel é a transesterificação, na qual o óleo é filtrado e então processado com materiais alcalinos para remover gorduras ácidas, segundo a Federação das Empresas de Transportes de Passageiros do Estado do Rio de Janeiro (FETRANSPOR, 2011).

O processo de transesterificação do óleo e gordura animal e vegetal é de extrema importância, uma vez que permite melhorar a qualidade de ignição, reduzir o ponto de fluidez e também ajustar a viscosidade cinemática e massa específica do óleo. Este processo proporciona ao biodiesel propriedades bastante compatíveis às do óleo diesel tradicional (PARENTE, 2003; MUDGE e PEREIRA, 1999; SPEIDEL *et al.*, 2000; ZHANG *et al.*, 2003).

As moléculas de óleos vegetais possuem glicerina em sua composição, e o uso destes óleos em motores sem qualquer modificação (*in natura*) pode ocasionar problemas de carbonização e depósitos nos bicos injetores, válvulas de admissão e escapamento, desgaste prematuro dos pistões, anéis de segmento e cilindros, diluição do óleo lubrificante, dificuldade de partida a frio, queima irregular, redução da eficiência térmica e odor desagradável nos gases de escapamento. Para minimização destes, é necessária a reação de transesterificação do óleo vegetal para obtenção do biodiesel, que além de gerar este biocombustível, possui também a glicerina como produto. Em função disso, diversas pesquisas vêm sendo realizadas com vistas a buscar uma aplicação em escala para a glicerina.

O biodiesel é um produto extremamente miscível, podendo ser misturado ao diesel derivado do petróleo em qualquer proporção. Quando puro, apresenta alto número de cetanos, o que tende a melhorar a qualidade da queima da mistura com diesel convencional. Este combustível renovável apresenta uma série de vantagens do ponto de vista técnico. Dentre elas, pode-se destacar a baixa concentração de enxofre, redução do CO₂ no ciclo produção/uso (vantagens também ambientais), densidade próxima à do diesel e alta lubricidade, que pode ser observada mesmo com baixas concentrações na mistura (GANDUGLIA, *et al.*, 2009).

3 MATERIAL E MÉTODOS

Neste capítulo serão descritas os materiais e métodos utilizados para coletar, armazenar, caracterizar, pré-tratar e produzir biodiesel a partir do óleo e gordura residual de fritura (OGR). Serão abordados os procedimentos e as análises para determinação das propriedades físico-químicas de óleo e gordura, biodiesel e efluentes utilizados no processo de purificação, tanto do óleo e gordura quanto de biodieseis produzidos com o óleo de diversas oleaginosas. Também serão descritos os procedimentos para formulação de blends de biodiesel de óleo de mamona com biodiesel de OGRs coletados. Por fim serão apresentadas as condições para queima dos biodieseis e óleo diesel fóssil no motor estacionário e os procedimentos para medição de fumaça de exaustão destes combustíveis.

Os trabalhos foram desenvolvidos na Universidade Federal do Ceará (UFC), com a participação de alunos do curso de Engenharia Ambiental, e Engenharia de Pesca, da UFC, responsáveis pelas visitas técnicas e coletas de amostras de óleo e gordura residual de fritura. As amostras de óleo e gordura residual foram analisadas no Laboratório de Saneamento (LABOSAN), do Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental, do Centro de Tecnologia, da UFC e Laboratório de Referência em Biocombustíveis Professor José Expedito Parente Sá (LARBIO), da Fundação Núcleo de Tecnologia Industrial do Ceará (NUTEC).

3.1 Coleta de amostras de óleo

3.1.1 Coleta do óleo e gordura residual no bairro Planalto Pici

As coletas de óleo e gordura residual de fritura foram realizadas por um período de seis meses (janeiro a junho de 2012), com intervalo de tempo de coleta de quinze dias, em frascos de plástico de polietileno (Figura 4), no bairro Planalto Pici, situado ao lado do Campus do Pici, da UFC, na capital, Fortaleza, Ceará.

A escolha do local de amostragem para implantação da pesquisa de campo considerou critérios de proximidade do local de geração do resíduo com a instituição de pesquisa, facilidade de deslocamento da equipe de coleta, custo e gasto com o transporte,

tempo de coleta e baixa renda dos moradores. No total foram coletadas 141 amostras de óleo e gordura residual de fritura e encaminhados para o LABOSAN, em seguida enumerados e armazenados em temperatura ambiente.

Figura 4. Foto de amostras de óleos e gorduras residuais coletados no bairro Planalto Pici.



Fonte: Autor (2014).

3.1.2 Acompanhamento do processo de fritura de batata com óleo vegetal refinado

Com a finalidade de avaliar a degradação do óleo vegetal refinado durante o processo de fritura de alimentos foram adquiridos no mercado local três tipos distintos de óleos vegetais refinados (óleo de girassol, milho e milho) do mesmo lote e fabricante, com a validade de consumo vigente (até 26 de 04 de 2015). O processo de fritura do alimento (batata) com diferentes óleos comestíveis foi realizado no estabelecimento particular de uma vendedora de batata fritura, na cidade de Fortaleza, Ceará.

A fritura foi realizada no período vespertino (entre 15:30 h as 21:00 h), em três dias consecutivas em uma fritadeira metálica, da marca Croydon e mantendo constante o volume do óleo de 3600 mL. Do total de óleo usado na fritadeira, 900 mL foram destinados para coletar porções de 50 mL do óleo antes e depois de cada batelada de fritura, com o objetivo de acompanhar a deterioração do mesmo. Foram monitorados durante a etapa de fritura os parâmetros tempo de fritura de cada batelada com um cronômetro digital e a temperatura do óleo após o término de cada batelada de fritura, com um termômetro de

mercúrio. As amostras do óleo coletadas (10 amostras de óleo de soja, 13 amostras de milho e 12 amostras de girassol) foram armazenadas em frascos âmbar de 100 mL com tampa e guardados numa caixa de plástico preta, evitando sua exposição às condições ambientais (luz e umidade) para posterior análise.

Após a última fritura, além dos 50 mL de óleo coletados e armazenados em frasco âmbar, recolheu-se o restante do óleo de fritura, aproximadamente 3300 mL em tambor de plástico de 5000 mL para produção de biodiesel.

3.2 Caracterização e tratamento do óleo e gordura residual

As amostras de óleos e gorduras residuais coletados (OGR's) utilizadas foram submetidas à caracterização físico-química, determinando-se o índice de acidez, umidade e material sólido grosseiro. O processo de pré-tratamento consistiu em aquecer o óleo e gordura residual a 60° C e em seguida submetê-lo a filtração com um aparato formado pela bomba de vácuo a - 550 mm Hg acoplada a um frasco kitassato de 1000 mL, funil de Buchner e papel de filtro rápido (faixa preta) para reter partículas sólidas grosseiras (restos de alimentos, entre outros).

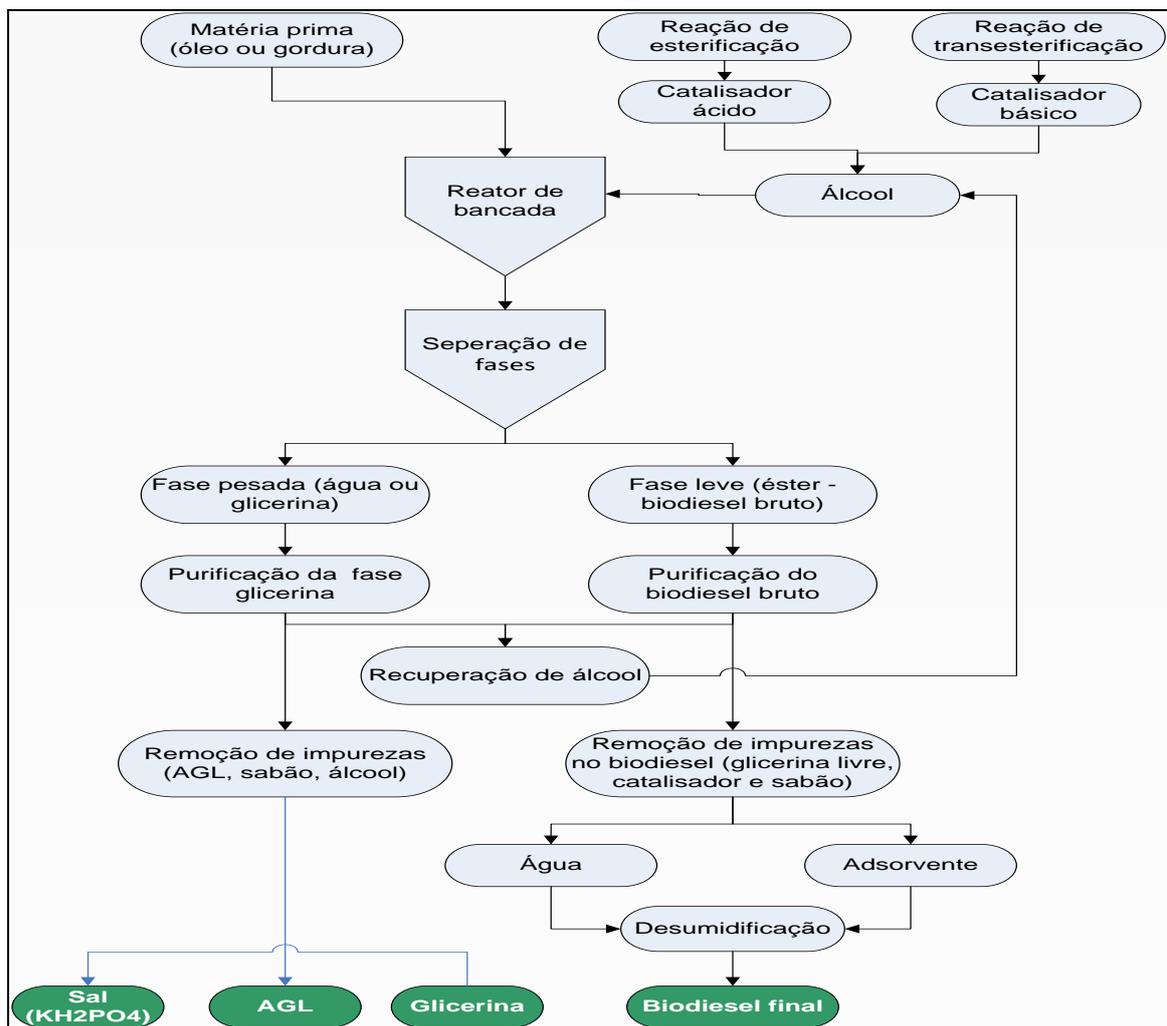
O parâmetro índice de acidez (IA) foi determinante para a separação dos OGRs coletados, de acordo com os valores obtidos da caracterização físico-química em três grupos distintos, a saber: OGR de acidez baixa (OGR_1), IA menor e igual a 2 mg KOH/g, fixado como valor de referência para aplicação direta da reação de transesterificação alcalina; OGR de média acidez (OGR_2), cujo IA situa entre 2 e 10 mg KOH/g que foram submetidos ao processo de neutralização para reduzir o IA inicial para valores inferiores e/ou igual a 2 mg KOH/g e finalmente OGR classificado como de alta acidez (OGR_3) cujo IA seja superior a 10 mg KOH/g que foram submetidos ao processo de reação de esterificação com os catalisadores ácidos.

Foram misturadas amostras de OGRs de acidez distintas para avaliar o efeito de diluição dos mesmos considerando as três categorias de acidez descritas acima, numa proveta graduada de 100 mL em diferentes proporções variando de 0 a 90% (v/v) com as amostras dos óleos e gorduras residuais coletadas.

3.3 Produção do biodiesel com o óleo e gordura residual

A produção do biodiesel decorre normalmente com a utilização de oleaginosas (animal e vegetal) virgem ou residual, misturadas a um álcool de cadeia curta (etanol e/ou metanol), na presença de um catalisador (ácido e/ou básico). No entanto, este processo se baseia essencialmente em quatro etapas, conforme ilustrado na Figura 5, que são:

Figura 5. Fluxograma de produção do biodiesel por reação de esterificação e/ou transesterificação.



AGL - ácido graxo livre; KH₂PO₄ – fosfato de potássio

Fonte: Autor (2014).

1ª etapa: Caracterização e tratamento da matéria-prima;

2ª etapa: Reação de produção de biodiesel (esterificação e/ou transesterificação);

3ª etapa: Purificação da fase éster (biodiesel bruto);

4ª etapa: Purificação de coprodutos de produção de biodiesel (glicerina e água).

3.3.1 Reação de Neutralização do óleo e gordura residual

Para a reação de neutralização do óleo e gordura residual denominado OGR_2, cujo índice de acidez é entre 2 a 10 mg KOH/g, com média de $(9,4 \pm 0,15 \text{ mg KOH/g})$, foi realizado um planejamento experimental, por delineamento composto central rotacional – DCCR (2^4 , mais 8 ensaios axiais e 3 repetições no ponto central), totalizando 27 ensaios conforme descrito Tabela 6.

Tabela 6. Condições operacionais e reacionais de neutralização do óleo e gordura residual.

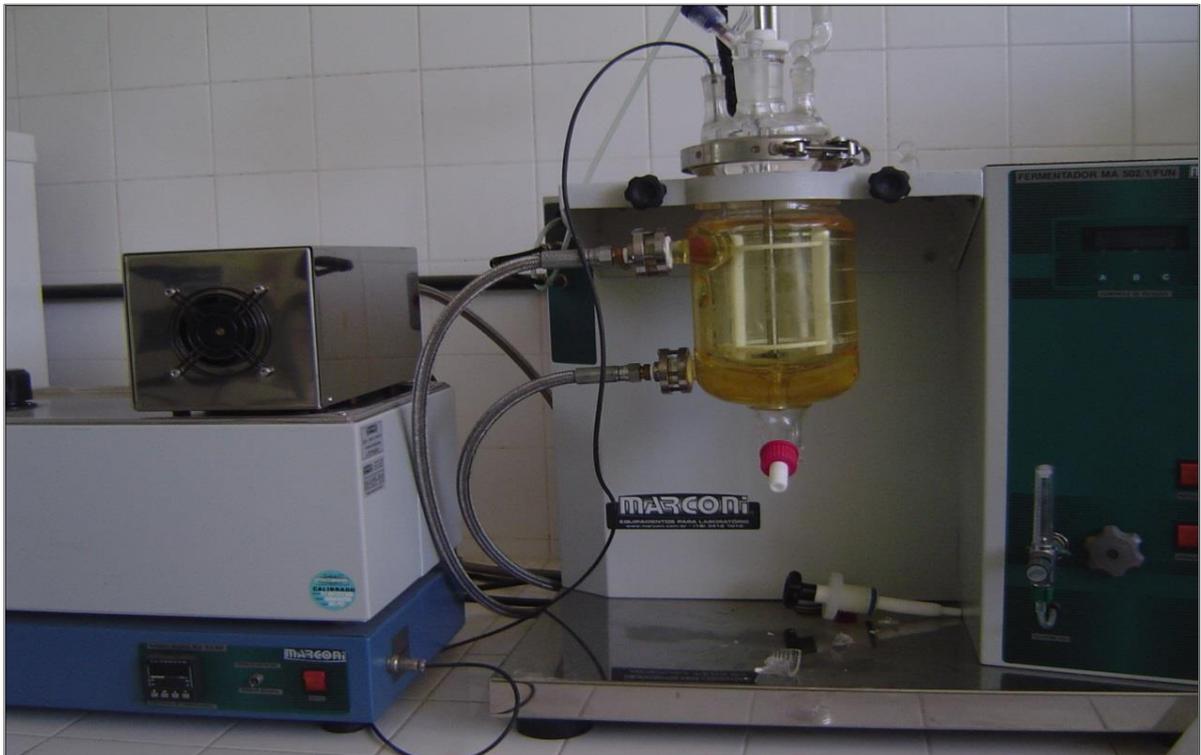
Ensaio	Condições operacionais e reacionais			
	Tempo (min)	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Agitação (rpm)	Solução neutralizadora de KOH (%)
1	45	45	350	15
2	30	60	200	10
3	30	60	200	20
4	30	60	500	10
5	30	60	500	20
6	60	60	200	10
7	60	60	200	20
8	60	60	500	10
9	60	60	500	20
10	15	75	350	15
11	45	75	50 (200)*	15
12	45	75	350	5
13	45	75	350	15
14	45	75	350	15
15	45	75	350	15
16	45	75	350	25
17	45	75	650 (600)*	15
18	75	75	350	15
19	30	90	200	10
20	30	90	200	20
21	30	90	500	10
22	30	90	500	20
23	60	90	200	10
24	60	90	200	20
25	60	90	500	10
26	60	90	500	20
27	45	105	350	15

*min – minuto; $^{\circ}\text{C}$ – grau Celsius; rpm – rotação por minuto; % - porcentagem; KOH – hidróxido de potássio; * - valores mínimo (50 rpm) e máximo (650 rpm) de agitação obtidas do planejamento experimental e que foram substituídos por 200 e 600 rpm correspondentes ao mínimo e máximo para homogeneização que o reator de bancada consegue agitar com formação de vortx.*

Fonte: Autor (2014).

Foram considerados para o planejamento os níveis inferior e superior de cada variável operacional e reacional, temperatura (60 e 90° C), tempo (30 e 60 min), agitação (200 e 600 rpm) e solução neutralizadora de hidróxido de potássio (10 e 20%, v/v), respectivamente; os parâmetros monitorados para avaliar a eficiência reacional foram o índice de acidez e teor de sabão (alcalinidade livre e combinada). O volume do OGR de partida para cada reação foi de 750 mL, utilizando um reator de bancada, da marca Marconi, modelo 502/1/FUN, acoplado a um banho Maria, modelo MA 159/BB (Figura 6).

Figura 6. Reator de bancada utilizado nas reações de neutralização, esterificação, transesterificação e hidrólise.



Fonte: Autor (2014).

A conversão de ácidos graxos livres em sabão de potássio, isto é, a eficiência da reação de neutralização do óleo e gordura residual nas condições operacionais e reacionais estabelecidas foi calculada utilizando a equação 9.

$$\text{Conversão (\%)} = \frac{(I_{Ai} - I_{Af}) * 100}{I_{Ai}} \quad (9)$$

Onde:

IA_i – índice de acidez inicial (mg KOH/g) do óleo e gordura residual;

IA_f – índice de acidez final (mg KOH/g) da fase oleosa (óleo neutro purificado) após a reação de neutralização.

3.3.2 Reação de produção do biodiesel por reação de esterificação e transesterificação

As reações de esterificação e transesterificação foram conduzidas de acordo com as condições apresentadas na Tabela 7, utilizando o mesmo reator empregado na reação de neutralização. A conversão da reação de esterificação do óleo e gordura residual nas condições operacionais e reacionais estabelecidas foi calculada, para a reação de esterificação utilizando a equação 9 e para a reação de transesterificação, a conversão foi determinada pela quantidade de glicerina combinada remanescente na fase éster (biodiesel) conforme será descrita a frente.

Tabela 7. Condições reacionais e operacionais para reação de esterificação e transesterificação.

Parâmetros	Rota reacional	
	Esterificação (H_2SO_4 e CH_3SO_2OH)	Transesterificação (KOH)
Razão Molar (Óleo:MeOH)	1:8,2	1:6
Catalisador (%)	1	0,5
Tempo (min.)	60	60
Temperatura (° C)	60	60
Agitação (rpm)	350	350

H_2SO_4 – ácido sulfúrico, CH_3SO_2OH – ácido metano sulfônico, KOH – hidróxido de potássio, MeOH – álcool metílico, min. – minuto, °C – grau Celsius, rpm – rotação por minuto.

Fonte: Autor (2014).

Para a reação de transesterificação alcalina, a quantidade do catalisador fixado em 0,5% foi acrescida de um excesso, de acordo com o índice de acidez do óleo e gordura residual em questão, usando a equação 10, conforme descrito pela TECBIO (2004).

$$QC = [(0,5/100) + IA_{\text{óleo}} \times 10^{-3}] \times m_{\text{óleo}} \times 1/P_{\text{KOH}} \quad (10)$$

Onde:

QC – quantidade do catalisador, expresso em g;

IA – índice de acidez do óleo, expresso em mg KOH/g;

$m_{\text{óleo}}$ – massa do óleo e gordura, expressa em g;

P_{KOH} – pureza do catalisador hidróxido de potássio;

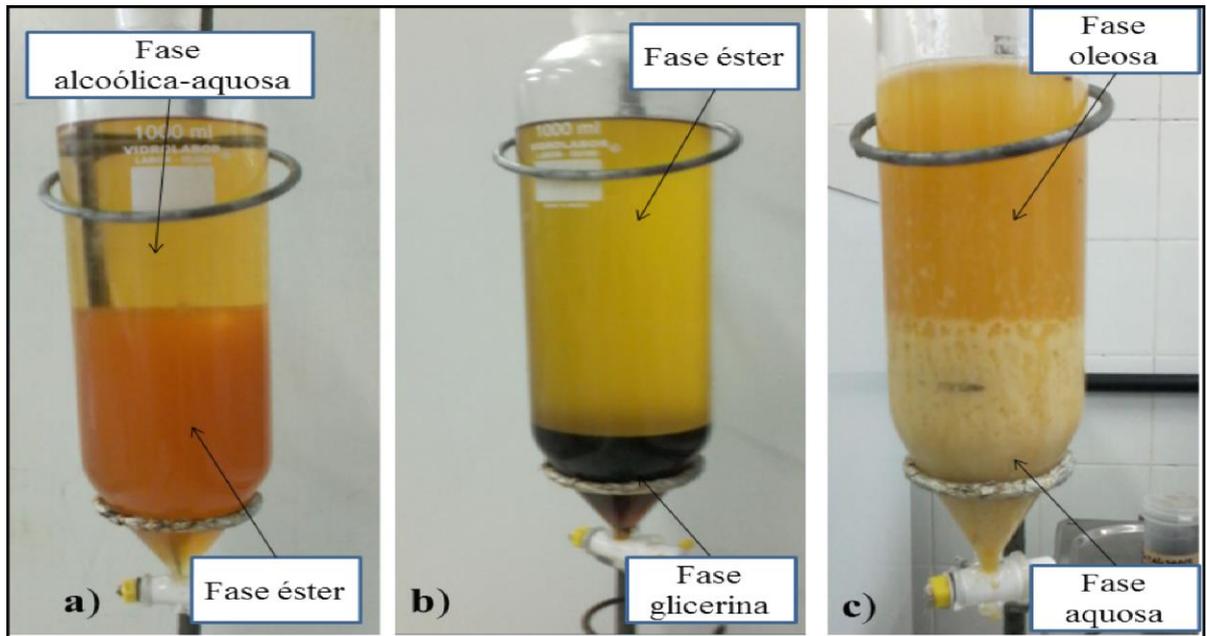
3.4 Purificação do óleo e gordura residual neutralizado e biodiesel bruto

A purificação do óleo e gordura residual neutralizado e o biodiesel bruto foi realizada por meio do processo de lavagem convencional com água e adsorção com material sólido (adsorvente sorbsil denominados R45, R70 e R80) gentilmente cedido pela empresa PQ Corporation. Os adsorventes sorbsil aqui apresentados representam uma tecnologia nova para auxiliar e/ou substituir o processo convencional de purificação com água de óleos refinado e biodiesel bruto obtido por reação de transesterificação alcalina. Antes da utilização dos agentes purificantes, a mistura reacional, tanto da reação de neutralização, quanto da reação de produção de biodiesel (esterificação e transesterificação), foram submetidos aos processos físicos de separação entre as fases aquosa e oleosa por decantação, evaporação e centrifugação.

3.4.1 Decantação da mistura reacional

A mistura reacional (Figura 7) resultante da reação de neutralização e produção do biodiesel (esterificação e transesterificação) foi transferida para um funil de separação e permaneceu em repouso por 120 minutos, para ocorrer à separação de fases constituintes das reações pelo processo de gravidade, já que as fases resultantes da reação de neutralização, esterificação e transesterificação possuem densidades distintas. Para a reação de neutralização, a mistura reacional é formada pela fase oleosa superior e fase aquosa inferior. Para reação de esterificação, o produto reacional é formado pela fase superior alcoólico-aquosa e fase inferior éster (biodiesel bruto). Já na reação de transesterificação, a mistura resultante da reação é formada pela fase éster superior e fase glicerina inferior.

Figura 7. Decantação da mistura reacional de: a) esterificação, b) transesterificação e c) neutralização do óleo e gordura residual.



Fonte: Autor (2014).

3.4.2 Recuperação do álcool em excesso

Após a decantação da mistura reacional, as fases éster, alcoólico-aquoso e glicerina foram submetidas ao processo de recuperação do álcool excedente da reação, através do processo de evaporação do álcool num evaporador rotativo (Figura 8) da marca FISATON, modelo 550, acoplado a uma bomba de vácuo (- 450 mm Hg) da marca QUIMIS, modelo 355B2, em condições operacionais de aquecimento de banho de água de 60 a 70° C, rotação do evaporador de 200 rpm e recirculação de água no condensador.

Figura 8. Foto do evaporador rotativo utilizado na recuperação do metanol.



Fonte: Autor (2014).

3.5 Purificação do óleo e gordura residual neutralizado e biodiesel bruto com água

A purificação do óleo/gordura neutralizado e o biodiesel pelo processo convencional com água foi realizada adicionando 10% (v/v) da água destilada e acidificada com ácido sulfúrico, depois de ter sido determinado o teor de sabão presente no óleo/gordura neutralizado e a fase éster (biodiesel bruto). Com isso determinou-se a quantidade de ácido (H_2SO_4), considerando a relação de equivalência ácido-base. A água ácida foi utilizada somente na primeira lavagem, sendo as lavagens subsequentes (segunda e terceira lavagem) usadas a água destilada. A mistura (água e óleo e/ou biodiesel) foi submetida à agitação mecânica de 300 rpm por 5 minutos no reator de bancada, utilizada para a reação e em seguida transferida para um funil de decantação de 1000 mL para separação da fase aquosa (inferior) e fase orgânica (superior) por 120 minutos. O volume de partida da fração orgânica (óleo/gordura neutralizada e biodiesel) a purificar foi de 800 mL.

Os efluentes gerados na etapa de lavagem do biodiesel foram denominados como: primeira, segunda e terceira lavagem, respectivamente, e estes foram armazenados separadamente em frascos âmbar de vidro de 250 mL e utilizados posteriormente para determinação das características físico-químicas dos mesmos.

3.6 Purificação do óleo e gordura neutralizado e biodiesel bruto com adsorventes

Os adsorventes da linha sorbsil (R45, R70 e R80) são produtos novos lançados no mercado brasileiro como inovação para atender a indústria de fabricação de óleo vegetal refinado e biodiesel, com proposta de substituir o uso convencional da água, eliminando assim, a geração de grandes volumes de efluentes oriundo do processamento do óleo e biodiesel.

Utilizaram-se três os adsorventes descritos acima com propriedades distintas, cujas características físico-químicas estão ilustradas na Tabela 8 de acordo com a ficha técnica do produto fornecido pelo fabricante (PQ Corporation). Para as condições operacionais de adsorção foram consideradas as variáveis tempo (min), agitação (rpm), temperatura (°C) e quantidade de adsorvente (g). Foram avaliadas e acompanhadas as remoções dos contaminantes no óleo neutralizado e biodiesel bruto, monitorando os parâmetros índice de acidez, alcalinidade (livre e combinada), glicerina (livre e combinada) e teor de água remanescente no óleo e biodiesel bruto utilizando os adsorventes sorbil.

Tabela 8. Propriedades físico-químicas de adsorventes sorbsil R45, R70 e R80.

Propriedades físico-químicas	Adsorventes		
	R45	R70	R80
Tamanho médio de partícula (Malvem Mastersizer), μm	12 - 16	30	23
Volume de poros, mL/g	2,0	0,37	0,37
pH (25% suspensão aquosa)	5 a 7	4,0	4,0
Área superficial (BET), m^2/g	850	800	800
Perda a 1000° C (%)	63 a 69	60 - 70	60 a 70
Densidade Aparente Compacta (g/L)	500 \pm 30	500 \pm 30	500 \pm 30
Umidade	isento	isento	Isento
Tratamento de superfície	n	n	n

μm – micrometro, mL – mililitro, pH – potencial hidrogeniônico, g – grama, n – nenhum tratamento superficial, m^2 – metro quadrado, °C – grau Celsius.

Fonte: Autor (2014).

O processo de purificação com adsorventes foi realizado utilizando frascos de vidro transparente de 100 mL e um agitador shaker nas condições operacionais de 300 rpm de agitação, temperatura (30, 40, 50 e 60 e 70° C) e tempo de contato (5, 10, 15, 20, 25 e 30 minutos), adsorvente (0,5; 1; 1,5; 2; 2,5 e 3% m/v) e fração orgânica (óleo e/ou biodiesel 80 mL).

Em ambos os processos de purificação com água (convencional) e adsorventes (alternativo), o objetivo é promover a remoção de sabão, catalisador ativo, glicerina livre, entre outras impurezas remanescentes da etapa de separação de fases da mistura resultante do processo de reação de neutralização e transesterificação alcalina.

A separação dos componentes da adsorção (óleo, biodiesel e adsorvente) foi realizada por filtração e/ou centrifugação. O aparato de filtração utilizado é formado por um funil de plástico, papel de filtro, frasco de vidro transparente, tubo filtrante e bomba de vácuo. Para a centrifugação, as condições operacionais foram de 2000 rpm, tempo de 5 minutos e temperatura ambiente.

3.7 Formulação de blends do biodiesel de óleo e gordura residual e mamona

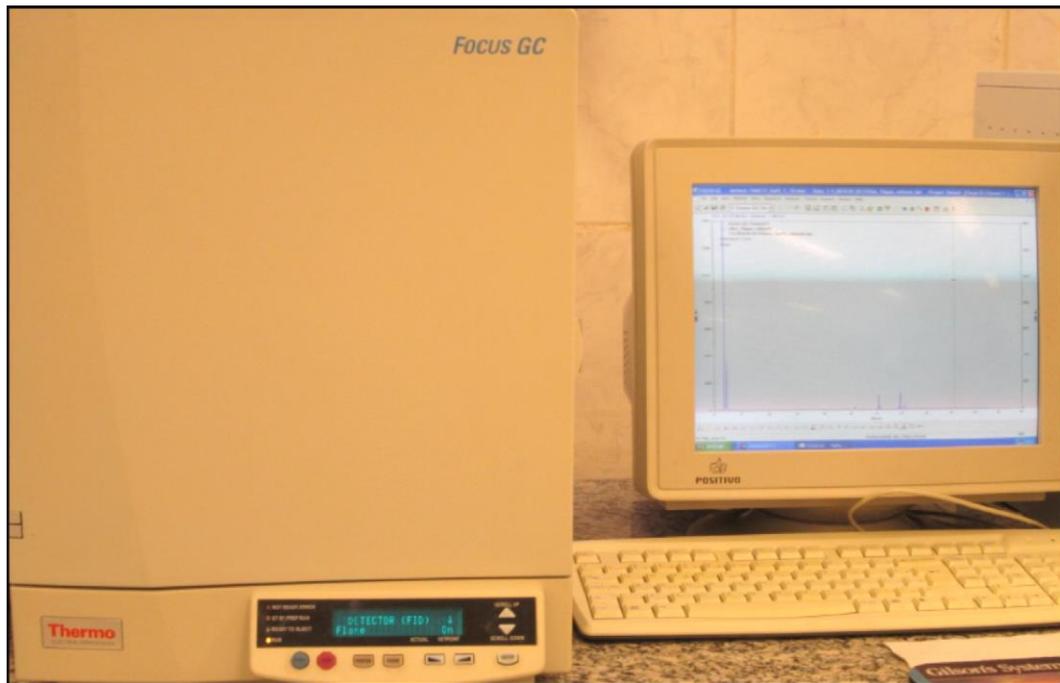
O procedimento geral de preparação de blends do biodiesel de mamona (biomamona) e biodiesel do óleo e gordura residual (bioOGR) foi realizado em uma proveta graduada de 250 mL em proporções de 10, 20, 30, 40 e 50% (v/v) entre ambos os biodieseis, com a finalidade de adequar os blends aos parâmetros de viscosidade cinemática (3 a 6 mm²/s) e massa específica (850 a 900 kg/m³) exigidos pela legislação da ANP, por meio da Resolução nº 14/2012 que regula a qualidade do biodiesel no Brasil.

3.8 Identificação de ácidos graxos por cromatografia gasosa

Os ésteres de ácidos graxos foram analisados em um cromatógrafo gasoso (Figura 9), com detector de ionização de chama (GC-FID), da marca Thermo, modelo Focus, nas condições otimizadas de operação para coluna Carbowax (30 m x 0.25 mm x 0.25 µm); programação da temperatura da coluna: 50° C/2 min. e rampa de 4° C/min até 220° C (15 min), temperatura do injetor de 250° C, temperatura do detector de 260° C, razão de divisão da amostra 1:100 e

volume de amostra injetado 1 μ L. Os gases utilizados foram: ar sintético, nitrogênio (N₂) e hidrogênio (H₂). Foi utilizado um kit com 37 padrões de ácidos graxos (C4 a C24) da marca Supelco e as quantificações foram realizadas por normatização das áreas dos picos, e a identificação dos picos por comparação dos tempos de retenção das amostras com os dos padrões de ésteres metílicos dos ácidos graxos.

Figura 9. Foto do cromatógrafo utilizado na caracterização dos ácidos graxos do biodiesel OGR.



Fonte: Autor (2014).

3.9 Caracterização físico-química do óleo/gordura e biodiesel

As determinações de óleos e gorduras são geralmente chamadas índices, que são expressões de suas propriedades físicas-químicas e não as porcentagens dos seus constituintes. Assim, são determinados: índice de iodo, índice saponificação, índice peróxido, índice de acidez e as constantes físicas como o ponto de fusão e o índice de refração. São estes índices que, juntamente com as reações características, servem para identificação e avaliação da maioria dos óleos e gorduras, sendo o resultado da análise baseado neste conjunto de dados (IAL, 2005).

No Brasil, o órgão responsável por estabelecer padrões de qualidade, comercialização, distribuição e fiscalização de biodiesel é a Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural, e Biocombustíveis (ANP). Para garantir a qualidade do biodiesel, a Resolução

nº 14, de novembro de 2012, publicado no Diário Oficial da União (DOU) no dia 18 de maio de 2012, estabeleceu as especificações que regulamentam a qualidade do biodiesel.

A determinação das características físico-químicas das amostras de óleo/gordura e biodiesel produzidos foi realizada mediante a utilização de normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), American Society for Testing and Materials (ASTM), American Oil Chemists' Society (AOCS), International Organization for Standardization (ISO), Comité Européen de Normalization (CEN), Instituto Adolf Lutz (IAL) e procedimentos da Empresa de Tecnologia Bioenergética (TECBIO).

Vale ressaltar que alguns parâmetros analisados são comuns ao óleo/gordura e biodiesel e serão apresentados procedimentos que se aplicam aos dois produtos, conforme descritos a seguir.

3.9.1 Índice de acidez

Para a determinação de índice de acidez foi utilizado o procedimento 325/IV do Instituto Adolf Lutz, conforme descrito a seguir. As amostras devem estar bem homogêneas e completamente líquidas. Pesaram-se 5 g da amostra em um frasco erlenmeyer de 250 mL. Adicionaram-se 25 mL de solução de éter:álcool etílico (2:1) previamente neutralizado. Em seguida foram adicionadas duas gotas do indicador fenolftaleína e titulou-se a amostra com solução de hidróxido de potássio 0,1M até o aparecimento da coloração rósea, a qual deverá persistir por 30 segundos. Os resultados foram calculados utilizando a equação 11.

$$IA = \frac{V \cdot M \cdot f \cdot 56,11}{m} \quad (11)$$

Onde:

IA = Índice de Acidez expresso em mg KOH/g

V = volume (mL) de solução de hidróxido de sódio (KOH) 0,1M gasto na titulação;

f = fator de correção da solução de hidróxido de sódio;

M = Molaridade da solução de hidróxido de sódio expresso em mol/L;

m = massa da amostra do óleo/gordura e/ou biodiesel expresso em g.

3.9.2 Índice de Peróxido

Para a determinação de índice de peróxido foi utilizado o procedimento 326/IV do Instituto Adolf Lutz, conforme descrito a seguir. Pesaram-se aproximadamente 5 g da amostra em um frasco erlenmeyer de 250 mL e em seguida adicionaram-se 30 mL da solução de ácido acético:clorofórmio (3:2) e agitou-se até a dissolução completa da amostra. Misturam-se em seguida 0,5 mL da solução saturada de iodeto de potássio (KI) e deixou-se a mistura em repouso ao abrigo da luz por exatamente um minuto. Em seguida acrescentaram-se 30 mL de água destilada previamente aquecida e resfriada e titulou-se com solução de tiosulfato de sódio 0,1M com constante agitação. Continuou-se a titulação até que a coloração amarela tenha quase desaparecido. Adicionaram-se 0,5 mL de solução de amido indicadora e continuou-se a titulação até o completo desaparecimento da coloração rósea. Preparam-se prova em branco, nas mesmas condições. Os resultados foram calculados utilizando a equação 12.

$$IP = \frac{(V_1 - V_b) \cdot M \cdot f \cdot 1000}{m} \quad (12)$$

Onde:

IP = índice de peróxido, expresso em meq/kg do óleo;

V_1 = volume (mL) da solução de tiosulfato de sódio 0,1M gasto na titulação da amostra;

V_b = volume (mL) da solução de tiosulfato de sódio 0,1M gasto na titulação do branco;

f = fator de correção da solução de hidróxido de sódio;

M = Molaridade da solução de tiosulfato de sódio expresso em mol/L;

m = massa da amostra do óleo/gordura e/ou biodiesel expresso em g.

3.9.3 Índice de Saponificação

Para a determinação de índice de saponificação foi utilizado o procedimento 328/IV do Instituto Adolf Lutz, conforme descrito a seguir. pesaram-se cerca de 5 gramas de amostra previamente desumidificado em um balão de fundo chato e adicionaram-se 50 mL da solução alcoólica de KOH. Prepararam-se prova em branco da mesma forma descrita para amostra com exceção massa de 5 g. Conectaram-se os balões ao condensador de refluxo e deixou-se ferver até a completa saponificação da amostra (aproximadamente uma hora e meia). Em seguida, lavaram-se as paredes do condensador de refluxo com pouco de água destilada, recolhendo o mesmo nos balões. Adicionaram-se 1 mL do indicador fenolftaleína em cada frasco de balão de fundo chato e procedeu-se a titulação com a solução de ácido clorídrico 0,5 M até o desaparecimento da cor rósea. Os resultados foram calculados utilizando a equação 13.

$$IS = \frac{(V_b - V) \cdot M \cdot f \cdot 28,05}{m} \quad (13)$$

Onde:

IS = Índice de Saponificação em mg KOH/g;

V_b = volume (mL) gasto na titulação o branco;

V = volume (mL) gasto na titulação da amostra;

f = fator da solução de HCl 0,5 M;

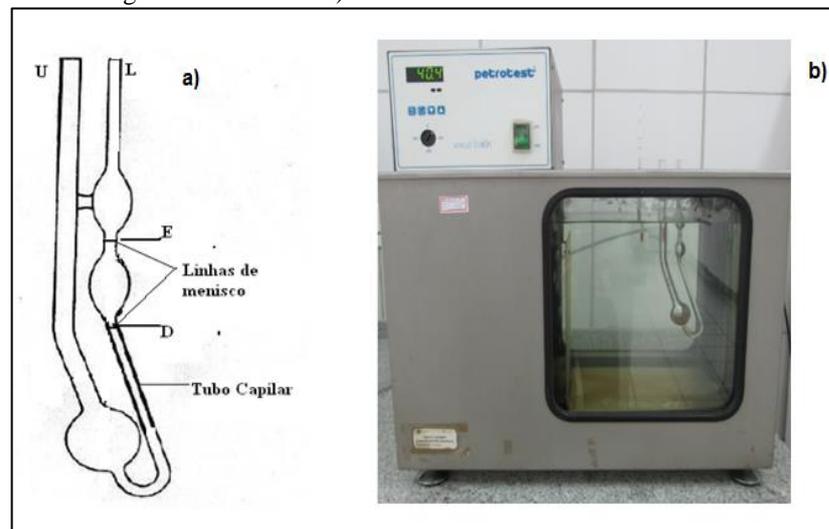
m = massa (g) da amostra;

3.9.4 Viscosidade Cinemática

Para a determinação da viscosidade cinemática foi utilizado à norma EN 3104 da ISO (International Organization for Standardization), conforme descrito a seguir. Colocou-se 30 mL de amostra (óleo/gordura e/ou biodiesel) num béquer de 100 mL e com o viscosímetro

na posição vertical e invertida para baixo, introduziu-se a extremidade L no frasco béquer com amostra. Com ajuda de uma seringa introduzida na extremidade U succionou-se a amostra até ultrapassar o menisco E, mais ou menos 5 milímetros acima, de seguida levantou-se o viscosímetro e colocando-o na posição normal. Limpam-se as extremidades do viscosímetro com um papel toalha e introduziu-se nas extremidades do viscosímetro uma garra com dois orifícios, conforme ilustrado na Figura 10. Em seguida, colocou-se o viscosímetro no banho termostatizado modelo Petrotest visco bath (Figura) a 40°C e deixou-o em repouso por 20 minutos. Transcorrido o tempo de estabilização da amostra com o banho aquecido, isto é, considerando que houve o tempo suficiente para que o banho e a amostra fiquem estáveis a 40°C, succionou-se com ajuda de uma pera na extremidade L e a amostra subiu no orifício interno das paredes do viscosímetro até atingir o menisco E e passar alguns milímetros acima do mesmo. Retirou-se a pera da extremidade L e começou-se a medir o tempo a partir do menisco E, ao qual o cronometro foi acionado e parado quando o líquido atingiu o menisco F. Mediu-se novamente a viscosidade por três vezes. Os resultados foram calculados utilizando a equação 14.

Figura 10. Foto do viscosímetro capilar Cannon Fenske a) e equipamento do banho de água termostatizado b).



Fonte: a) Rei (2007); b) Autor (2014).

$$\eta = C \cdot t \quad (14)$$

Onde:

η = Viscosidade Cinemática (mm²/s);

C = constante do tubo capilar (C=0,01598);

t = tempo em segundo (s);

3.9.6 Índice de Iodo

Para a determinação do índice de iodo foi utilizado o procedimento 329/IV do Instituto Adolf Lutz, conforme descrito a seguir. Fundiu-se a amostra (óleo/gordura e biodiesel) em seguida pesaram-se 0,25 g aproximadamente em um frasco erlenmeyer de 250 mL de boca esmerilhada com tampa e adicionaram-se 10 mL de tetracloreto de carbono e em seguida, adicionaram-se 25 mL de solução de Wijs. Agitou-se vagarosamente o frasco erlenmeyer até completa homogeneização da amostra. Deixou-se a mistura em repouso ao abrigo da luz e temperatura ambiente, por 30 minutos e em seguida adicionaram-se 10 mL de solução de iodeto de potássio 15% e 100 mL de água destilada recentemente fervida e fria. Titulou-se em seguida com solução de tiosulfato de sódio 0,1 M até o aparecimento de uma fraca coloração amarela. Adicionaram-se 1,5 mL de solução de indicadora de amido 1% e continuou-se a titulação até completo desaparecimento da cor cinza. Preparou-se uma determinação em branco e procedeu-se da mesma forma que a amostra. Os resultados foram calculados utilizando a equação 15.

$$II = \frac{(V_b - V_1) \cdot N \cdot 12,69}{m} \quad (15)$$

Onde:

II - índice de iodo, expresso em meq/kg de óleo;

V_b - volume (mL) de tiosulfato de sódio gasto com titulação do branco;

V_1 - volume (mL) de tiosulfato de sódio gasto com titulação da amostra;

N - normalidade da solução de tiosulfato de sódio;

m - massa (g) da amostra.

3.9.7 Glicerina Livre

Para a determinação da gliceerina livre foi utilizado o procedimento da Tecnologia Bioenergética (TECBIO), conforme descrito a seguir. Pesaram-se 3 gramas do biodiesel em um funil de separação de 250 mL. Adicionaram-se 20 mL de água destilada e 0,5 mL de ácido

sulfúrico (1:4). Agitou-se a mistura para homogeneizá-la e em seguida este foi deixado em repouso por 10 minutos para promover a separação entre as duas fases (fase superior orgânica e fase inferior aquosa). A fase inferior, mais densa, foi retirada do funil de separação por drenagem e colocada em um frasco erlenmeyer de 250 mL.

A glicerina livre foi determinada com a fase inferior retirada do funil de separação. Adicionaram-se 25 mL de solução de periodato de sódio 0,1M na alíquota da fase inferior e deixou-se a mistura em repouso por 10 minutos. Em seguida, adicionaram-se 4,0 g aproximadamente de bicarbonato de sódio P.A. e 2 g de iodeto de potássio P.A., agitando a solução até a completa homogeneização. Titulou-se essa solução com arsenito de sódio 0,1M até a coloração ficar levemente marrom, e em seguida adicionaram-se 3 gotas de solução de amido 1%; prosseguiu-se a titulação até a viragem da coloração, para incolor. Os resultados foram calculados utilizando a equação 16.

$$GL = \frac{(V_b - V_1) \cdot T \cdot 0,1}{m} \quad (16)$$

Onde:

GL – glicerina livre (%);

V_b – volume (mL) de arsenito gasto na titulação do branco;

V_1 – volume (mL) de arsenito gasto na titulação da amostra;

T – título da solução de arsenito de sódio;

m – massa (g) da amostra do biodiesel.

3.9.8 Glicerina Combinada

Para a determinação da gliceria livre foi utilizado o procedimento da Tecnologia Bioenergética (TECBIO), conforme descrito a seguir. Determinou-se a glicerina combinada com a fase superior obtida na determinação da glicerina livre conforme a seção 3.9.7. Com auxílio de 20 mL de água destilada, transferiu-se todo o conteúdo superior do funil de separação para o balão de fundo chato. Lavaram-se as paredes do funil com 10 mL de álcool absoluto recolhendo-o no balão de fundo chato.

Em seguida, adicionaram-se 3 mL de hidróxido de sódio 50% ao balão. A mistura reacional foi colocada numa chapa aquecedora com refluxo, até a completa saponificação da

amostra, ficando claro e translúcido, mesmo após a agitação. Manteve-se a amostra na chapa por mais 10 minutos. Em seguida, lavaram-se as paredes do condensador com 25 mL de água destilada recolhendo o mesmo no balão. Transferiu-se a solução reacional para um balão volumétrico de 250 mL e aferiu-se até o menisco. Retiraram-se de seguida 50 mL da solução do balão volumétrico e transferiu-se para um funil de separação de 250 mL. Adicionaram-se duas gotas de indicador azul de bromofenol e agitou-se até completa mistura. Acrescentou-se solução de ácido sulfúrico 20% até a mudança da coloração azul para amarela. Adicionou-se 10 mL de tolueno P.A. e agitou-se vagarosamente até completa homogeneização do meio e deixou-se em repouso por 10 minutos. Separaram-se as duas fases (fase aquosa inferior e fase orgânica superior). A fase aquosa foi recolhida num frasco erlenmeyer de 250 mL para a dosagem da glicerina total, procedendo da mesma forma como descrito anteriormente para análise de glicerina livre. Os resultados foram calculados utilizando a equação 17.

$$GC = \frac{(V_b - V_1) \cdot T \cdot 0,1 \cdot V_{\text{balão}}}{m \cdot V_{\text{aliquota}}} \quad (17)$$

Onde:

GC - a glicerina combinada (%);

V_b - o volume (mL) de arsenito gasto na titulação do branco;

V_2 - o volume (mL) de arsenito gasto na titulação da amostra;

$V_{\text{balão}}$ - volume (mL) de balão volumétrico usado para diluição da amostra;

V_{aliquota} - volume (mL) da alíquota utilizada para análise;

T - o título da solução de arsenito de sódio;

m - a massa (g) da amostra do biodiesel.

3.9.9 Alcalinidade Livre e Combinada

Para a determinação do teor de sabão (alcalinidade livre e combinada) foi utilizado o procedimento da Tecnologia Bioenergética (TECBIO), conforme descrito a seguir. Pesaram-se 2 a 5 gramas de amostra em frasco erlenmeyer de 250 mL e em seguida adicionou-se 50 mL de acetona e titulou-se a mistura com ácido clorídrico (HCl 0,01N), até o desaparecimento da cor rósea, obtendo o volume (V_1) lido na bureta. Na mesma amostra

prosseguiu-se a titulação após adicionar 2 mL de indicador azul de bromofenol até a mudança da coloração azul para amarelo, indicando o ponto de viragem e fim da reação, obtendo o V_2 . Os resultados da alcalinidade livre e a combinada foram calculados utilizando as equações 18 e 19 respectivamente.

$$AL = \frac{V_1 \cdot N \cdot f \cdot PM}{m} \quad (18)$$

$$AC = \frac{V_2 \cdot N \cdot f \cdot PM}{m} \quad (19)$$

Onde:

AL - alcalinidade livre ppm;

AC - alcalinidade combinada ppm;

V_1 - volume (mL) de HCl gasto na titulação da amostra para alcalinidade livre;

V_2 - volume (mL) de HCl gasto na titulação da amostra para alcalinidade combinada;

f - fator de correção de HCl;

N - normalidade de HCl;

PM – peso molecular de potássio expresso em g/mol.

3.9.10 Ponto de Fulgor

Para a determinação do ponto de fulgor (PF) foi utilizado à norma EN ISO 3679, conforme descrito a seguir Procedimento: a amostra foi aquecida a uma taxa de 5 a 6°C por minuto, num equipamento (Figura 11) Pensky-Martens de vaso fechado, modelo Petrotest PM 4 com agitação constante. Uma pequena chama foi dirigida para o vaso do equipamento, em intervalos de tempo controlado de 2°C/minuto, com a suspensão da agitação para aplicação da chama. O ponto de fulgor detectado foi a menor temperatura em que aplicação da chama de teste fez com que os vapores acima da amostra se inflamassem.

Figura 11. Foto de equipamento Pensky-Martens de vaso fechado.



Fonte: Autor (2014).

3.9.11 Massa Específica

A massa específica (densidade absoluta) a 20°C é expressa em kg/m^3 e mede a relação entre a massa de uma substância e o volume que esta ocupa. A densidade pode ser medida por meio de um picnometro, hidrômetro ou densímetro digital (Figura 12).

Figura 12. Foto do densímetro digital ANON PAAR.



Fonte: autor (2014).

Para a determinação da massa específica foi utilizado à norma da ABNT NBR 14065, conforme descrito a seguir. Mediram-se com uma seringa aproximadamente 5 mL da amostra de óleo e/ou biodiesel previamente homogeneizada e em seguida foi introduzido no

densímetro digital (Figura 12) preenchendo totalmente o tubo capilar interno do mesmo, e em seguida foi acionado o botão Star (começar) do equipamento para proceder a leitura da amostra. Ao término da análise, o equipamento emitiu um sinal sonoro indicando o resultado encontrado na tela do visor do mesmo, em g/cm^3 .

3.9.12 Índice de Refração

O índice de refração de uma substância pura é constante, mantidas as condições de temperatura e pressão e, como tal, pode ser usado como meio de identificação da mesma. O índice de refração é característico para cada tipo de óleo, dentro de certos limites. Está relacionado com o grau de saturação das ligações, mas é afetado por outros fatores com: teor de ácidos graxos livres, oxidação e tratamento térmico (IAL, 2008).

Para a determinação do índice de refração foi utilizado o procedimento 327/IV do Instituto Adolf Lutz, conforme descrito a seguir. Colocou-se 30 mL de amostra em um béquer de 100 mL, fundiu-se e em seguida a mesma foi filtrada para remover quaisquer impurezas. Com um bastão de vidro imergiu-o na amostra e preencheu-se a lamina do refratômetro. Em seguida, foi lida o valor do índice de refração ajustando as escalas de refratômetro. As medições foram efetuadas utilizando um refratômetro modelo A.KRUSS OPTRONICS (Figura 13).

Figura 13. Foto do refratômetro modelo A.KRUSS OPTRONICS.



Fonte: Autor (2014).

3.9.13 Determinação de umidade pelo método de Karl Fischer para biodiesel

A determinação de umidade por método de Karl Fischer é baseada na reação quantitativa da água com uma solução anidra de dióxido de enxofre e iodo, na presença de uma base orgânica (imidazol) em metanol, que adicionam os íons hidrogênio formados. Com este reagente podem ser determinadas pequenas quantidades de água. Na presença de água, o dióxido de enxofre oxidado pelo iodo e o ponto final da reação é determinado por bi-amperometria (*dead stop*). Quando não houver mais água na amostra, um excesso de iodo livre agirá como despolarizador, causando aumento na corrente. O método limita-se aos casos em que a amostra a ser analisada não reaja com os componentes do reagente de Karl Fischer ou com o iodeto de hidrogênio formado durante a reação com a água.

Para a determinação de umidade foi utilizado o procedimento 014/IV do Instituto Adolf Lutz, conforme descrito a seguir. Pesaram-se com precisão, por diferença, uma quantidade de amostra que contenha aproximadamente 1 g e introduziu-se na cela do frasco reator de Karl Fischer (Figura 14) e realizou-se a titulação. O resultado foi lido diretamente no visor do equipamento, em ppm (mg/kg).

Figura 14. Foto do aparelho Karl Fischer utilizado na determinação de umidade em óleo e biodiesel.



Foto: Autor (2014).

3.9.14 Determinação de umidade por secagem direta em estufa a 105°C para óleo e gordura

Para a determinação de umidade foi utilizado o procedimento 012/IV do Instituto Adolf Lutz, conforme descrito a seguir. Pesaram-se 10 g da amostra em cápsula de porcelana, previamente tarada. Aqueceu-se durante 3 horas na estufa (Figura 15) a 105° C. Resfriou-se em dessecador até a temperatura ambiente e em seguida pesou-se na balança analítica. Repetiram-se a operação de aquecimento e resfriamento até o peso constante. O resultado de perda de umidade foi determinado seguindo a equação 20.

$$U = \frac{m1 * 100}{m2} \quad (20)$$

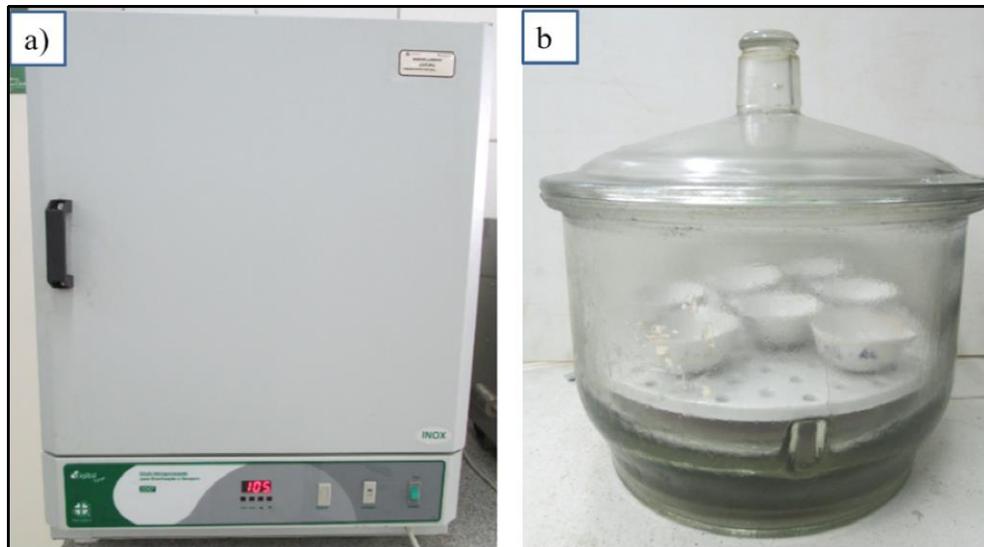
Onde:

U – umidade (%);

m1 – massa da amostra (g) antes da desumidificação;

m2 – massa da amostra (g) depois da desumidificação (perda de massa em g).

Figura 15. Fotos de estufa a) e dessecador b).



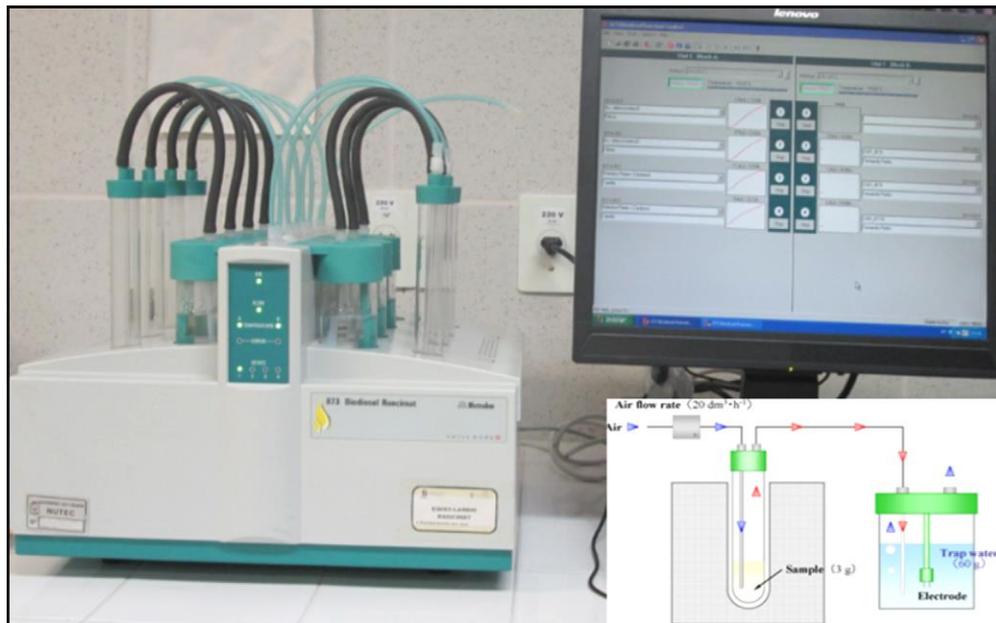
Fonte: Autor (2014).

3.9.15 Estabilidade oxidativa pelo método de Rancimat

Para a determinação de estabilidade oxidativa foi utilizado à norma EN 14112, conforme descrito a seguir. Utilizou-se o equipamento Rancimat (Figura 16), marca Metrohm, modelo 873. Pesaram-se aproximadamente 3 g de amostra, tanto do OGR quanto

de biodiesel num tubo de ensaio específico e este foi colocado no bloco de aquecimento (110 °C) do equipamento previamente programado com fluxo de ar de 10 L/h. Numa célula de medição abastecida com 50 mL de água destilada e deionizada foram acoplados os acessórios necessários para efetiva execução da análise. O tempo de indução foi determinado pela medida da condutividade nas condições aceleradas de oxidação.

Figura 16. Foto do aparelho Rancimat e fluxograma de análise de estabilidade oxidativa.



Fonte: Autor (2014).

3.10 Combustão de combustíveis e medição de índice de fumaça no motor de ciclo Diesel estacionário

Foi utilizado um motor do ciclo diesel estacionário, da marca Tramontini-SIFANG (Figura 17), e os parâmetros do mesmo se encontram na Tabela 9. Os testes foram desenvolvidos em três níveis de rotação do motor: nível mínimo (1800 rpm), nível intermediário (2000 rpm) e nível máximo (2200 rpm), com a finalidade de determinar o nível ótimo de funcionamento do motor acoplado a uma carga (bomba hidráulica de 1 cv) succionando água de um poço de 2 metros de profundidade para irrigação de um campo de futebol society.

O sistema de armazenamento do combustível (reservatório original) do motor foi substituído por um frasco graduado de vidro de capacidade conhecida (1000 mL) e ligado ao sistema de circulação do combustível do motor por uma mangueira de plástico, permitindo, assim, o escoamento do combustível por gravidade até o sistema de injeção do motor.

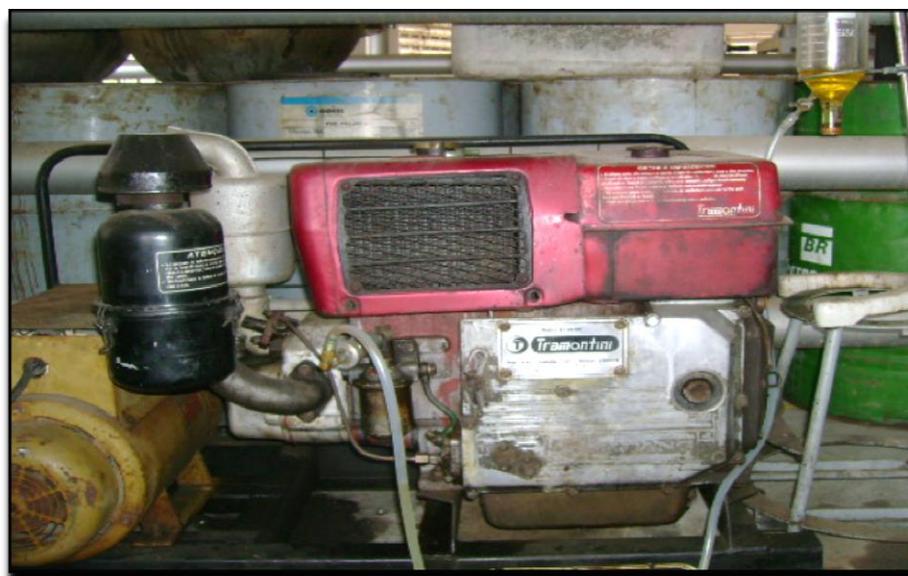
A câmara de medição é atravessada por um fecho de luz, gerada por um transmissor, cuja potência é medida por um receptor. O programa de medição trabalha em um computador com um software adequado, controlando o processo de medição, executando diagnósticos do próprio sistema com calibração automática. Quando o gás de escape contiver partículas, a radiação será enfraquecida por dispersão nas partículas e absorção no interior das mesmas. A variação da intensidade luminosa que atinge o receptor é utilizada para o cálculo do valor de opacidade.

Tabela 9. Parâmetros do motor de ciclo Diesel estacionário da marca Tramontini-SIFANG.

Parâmetros do motor diesel estacionário	
Sistema de injeção	Direta
Potência	15 cv
Rotação, máxima	2200 rpm
Peso	165 kg
Modelo	S1100 NM
Série	SW2651
Números de cilindros	1
Consumo de combustível	< 255 g/kw-h
Cilindrada	4371,5 cm ³

Fonte: Autor (2014).

Figura 17. Foto do motor de ciclo Diesel estacionário da marca Tramontini-IFANG.



Fonte: Autor (2014).

A Tabela 10 apresenta as características do equipamento opacímetro e o motor ciclodiesel estacionário utilizado na pesquisa. Foi mantido constante o volume (200 mL) de cada combustível testado, sendo monitorado o tempo de consumo dos combustíveis (biodiesel e óleo diesel fóssil contendo 5% de biodiesel).

Tabela 10. Características do opacímetro utilizado na medição de gases de exaustão de combustíveis.

Características	Valor
Opacidade	0 a 99,9%
Coefficiente de Absorção de luz (K)	0 a 9,99 m ⁻¹
Resolução	0,1
Fluxo	Parcial
Temperatura da câmara	75° C
Comprimento do feixe	430 mm (equivalente)
Tempo de resposta	0,9 a 1,1s
Tensão de alimentação	220 VAC (12 VDC/110 VAC)
Temperatura do ambiente de funcionamento	0 a 40° C
Umidade ambiente de funcionamento	0 a 95%
Frequência	50/60 Hz
Potência	400 W

Fonte: autor (2014).

A medição instantânea do nível de índice de fumaça (opacidade) foi realizada com um aparelho opacímetro (Figura 18), da marca NAPRO, modelo NA-9000T, fluxo parcial provido de um módulo controlado por microprocessador, destinado à medição do gás de escapamento em motores ciclo Diesel, através da absorção da luz. Por meio de uma sonda decaptação conectada ao escapamento do motor, a fumaça é levada até a câmara de medição (cubeta). A medição permite ler valores de Opacidade (%), Coeficiente de Absorção da luz (m⁻¹), Rotação do Motor (rpm), Temperatura do Tubo (° C) e Temperatura do Gás (° C).

Figura 18. Foto do opacímetro utilizado na medição de gases de exaustão.



Fonte: Adaptado de NAPRO (2014).

3.11 Caracterização do efluente bruto oriundo da purificação do biodiesel

Dentre os parâmetros para efluentes industriais constantes na resolução nº 430/2011 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), observam-se os de ordem física, química e biológica. Também na portaria nº 154/2002, da Secretaria do Meio Ambiente do Ceará (SEMACE) constam tais parâmetros, no entanto, mais restritivos em relação aos do CONAMA.

As análises foram realizadas de acordo com o Standard Methods for the Examination of Water and Wasterwater 21th (2005) conforme ilustrado na Tabela 11.

Tabela 11. Parâmetros físico-químicos e métodos de caracterização de efluentes.

Ensaio	Parâmetro	Método e referência
1	pH	Potenciômetro – APHA, 2005
2	Turbidez (NTU)	Turbidímetro 2100P HACH – APHA, 2005.
3	Condutividade(m/Scm)	Condutímetro – HI 9828/HANNA
4	DQO (mg/L)	Método Colorimétrico por refluxo fechado

APHA – American Public Health Association, TECBIO – Tecnologias Bioenergéticas; mS – milisiemens, mg.L⁻¹ – miligrama/litro, NTU – unidades nefelométricas de turbidez, pH – potencial hidrogeniônico, DQO – demanda química de oxigênio.

Fonte: Autor (2014).

3.12 Hidrólise de glicerina bruta obtida da reação de transesterificação alcalina

Estudos preliminares realizados demonstraram que a glicerina oriundo da produção de biodiesel de qualquer oleaginosa pode ser realizado pela reação de hidrólise, por meio da adição de ácido orgânico ou inorgânico para neutralização do sabão residual encontrados na glicerina bruta, formando três fases distintas que são: fase superior menos densa composta de mistura de ácidos graxos; fase intermediária formada por mistura de glicerina e água; fase inferior e mais densa formado por sal proveniente da neutralização do hidrólisado (catalisador utilizado na transesterificação).

Neste trabalho a hidrólise foi realizada com o ácido fosfórico (H₃PO₄). A quantidade de H₃PO₄ necessário para a reação de hidrólise foi determinado a partir do teor de sabão (alcalinidade livre e combinada) existente na glicerina bruta, conforme descrito na seção 3.9.9 e considerando a relação de equivalencia ácido-base.

A glicerina bruta utilizada na reação de hidrólise foi anteriormente submetida ao processo de recuperação de álcool metílico residual conforme descrito na seção 3.4.2 (recuperação do álcool em excesso). As condições operacionais da reação de hidrólise foram de 800 g de glicerina bruta, 60° C de temperatura, 350 rpm de agitação mecânica e 2,5% (v/m) de água em relação a massa de glicerina no mesmo reator descrito na seção 3.3.1 (Figura 6).

A utilização do ácido fosfórico para a hidrólise da glicerina bruta proveniente da transesterificação alcalina é pelo fato dos produtos da hidrólise da glicerina (glicerina, ácido graxo e sal de potássio) terem valor comercial de mercado, principalmente no aproveitamento do sal de fosfato de potássio, na formulação de fertilizante (NPK – nitrogênio/fosfóro/potássio) para aplicação na agricultura.

3.13 Tratamento estatístico (teste de Tukey) utilizando o programa Assistat

Foram feitas análises de variância para todas as variáveis analisadas em função dos analitos, concentrações e interação entre analitos e concentrações, sendo as médias avaliadas pelo teste Tukey a 1 e 5% de probabilidade utilizando o programa ASSISTAT, versão 7.6 Beta conforme demonstra Silva e Azevedo (2002).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Resultados da coleta e caracterização físico-química do óleo e gordura residual de fritura coletado no bairro Planalto Pici

Foram coletadas 141 amostras de óleo e gordura residual de fritura (OGR) em diferentes residências selecionadas no bairro Planalto Pici, cedidas gentilmente pelas proprietárias e/ou donas de casas que concordaram em participar da pesquisa. Os parâmetros físico-químicos monitorados (índice de acidez, umidade e volume) foram submetidos ao teste estatístico e os resultados estão representados na Tabela 12.

Percebe-se que as médias, tanto de índice de acidez (7,30 mg KOH/g), quanto de umidade (0,061%) estão acima do limite máximo recomendado para aplicação direta desta matéria prima (óleo e gordura) na produção de biodiesel por reação de transesterificação alcalina, pois ácidos graxos livres reagem com catalisador alcalino (hidróxido de potássio) para formar sabão, enquanto a presença da água interfere na reação desativando o catalisador e favorecendo a formação de sabão e ácidos graxos livres devido ao processo de hidrólise de glicerídeos; é desejável operar-se com materiais anidros, embora umidades de até 0,05% (500 mg/kg) sejam aceitáveis sem problemas, isto é, sem promover a hidrólise de glicerídeos formando ácidos graxos e glicerina (KNOTHE, *et al.*, 2006; DEMIRBAS, 2006; RITTNER, 1995; MADRAS *et al.*, 2004; KUSDIANA e SAKA, 2004; FREDMAN *et al.*, 1986).

Tabela 12. Resultados de parâmetros estatísticos de umidade e índice de acidez de óleo e gordura residuais coletados.

Parâmetro Estatístico	Parâmetro físico-químico		
	Volume OGR (mL)	Umidade (%)	Índice de acidez (mg KOH/g)
Número de amostras	38	141	141
Média	389,3	0,061	7,30
Desvio padrão	119,8	0,024	19,4
Coefficiente de Variação	30,8	39,3	265,7
Mínimo	170,0	0,03	0,26
Máximo	650,0	0,1	199,1
Valor de referência		0,10 ^f	0,60*

% - porcentagem, mg – miligrama, g – grama, KOH – hidróxido de potássio, mL - mililitro. £ - valor de referência MAPA (2006); * - valor de referência ANVISA (2005).

Fonte: Autor (2014).

Dentre os óleos e gorduras residuais coletados, 100 amostras apresentaram baixa acidez com a média de $0,86 \pm 0,37$ mg KOH/g; 12 amostras com média acidez de $3,49 \pm 0,64$

mg KOH/g e finalmente 29 amostras tiveram alta acidez com média de $30,7 \pm 33,8$ mg KOH/g. Os três grupos de amostras de óleo e gordura residual coletados e separados em termos de índice de acidez visam a observar as características físico-químicas com que estes são coletados e a possibilidade do seu uso direto na reação de transesterificação alcalina sem a necessidade de submetê-los ao tratamento prévio, que pode ser a reação de neutralização e/ou a esterificação ácida para reduzir a presença dos ácidos graxos livres, e desta forma evitar perdas na produção do biodiesel, devido a formação de sabão entre estes últimos e o hidróxido usado como agente catalisador da reação.

Diferentemente do índice de acidez, os mesmos OGR's coletados apresentaram dois perfis em termos de presença de água contida neles. 66 amostras apresentaram o teor de umidade com média de $378,0 \pm 72,0$ mg/kg ($0,0378 \pm 0,0072\%$) valores bem abaixo do máximo recomendado para a reação de transesterificação alcalina, mais utilizado na produção industrial do biodiesel, que é de 500 mg/kg (0,05%). Este nível de água não oferece prejuízos significativos na conversão dos glicerídeos (mono, di e triglicerídeos) em monoalquil ésteres de ácidos graxos (KNOTHE, *et al.*, 2006; DEMIRBAS, 2006; RITTNER, 1995; MADRAS *et al.*, 2004; KUSDIANA e SAKA, 2004; FREDMAN *et al.*, 1986). Por outro lado, a maioria de amostras coletadas apresentou o nível de umidade acima do mínimo aconselhável para o uso direto da reação de transesterificação alcalina, o que pode acarretar gastos com o processo de desumidificação para eliminar a água contida no óleo/gordura.

Em termos de saúde pública e, principalmente, do consumidor do óleo e gordura residual, o alto índice de acidez observado nas amostras do óleo e gordura residual coletadas remete uma situação bastante preocupante, pois, segundo a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA, 2005), o valor máximo aceitável de acidez para óleo e gordura vegetal refinado de diversas oleaginosas destinadas ao consumo humano é de 0,6 mg KOH/g. Por outro lado, a ANVISA (2004), por intermédio do Informe Técnico nº 11/2004, recomenda para a reutilização do óleo e gordura residual a observação de três parâmetros e que os respectivos valores limites não excedam 0,9% (1,791mg KOH/g) de ácidos graxos livres, 25% de compostos polares e 2% de ácido linolênico. No entanto, foram observados valores de acidez acima do permitido para consumo humano em diferentes óleos residuais coletados no bairro em estudo.

O maior valor de acidez observado entre as amostras de OGR's coletados no bairro em estudo foi de 199,1 mg KOH/g, o que levantou uma preocupação em relação às condições de uso, armazenamento e consequente degradação do óleo no processo de fritura,

despertando assim, uma outra etapa da pesquisa que consistiu em adquirir o óleo refinado em estabelecimentos comerciais (supermercados), acompanhar o processo de fritura da batata inglesa e coletar amostras do óleo antes e depois da fritura, para posterior análise em laboratório, conforme descrito mais a frente.

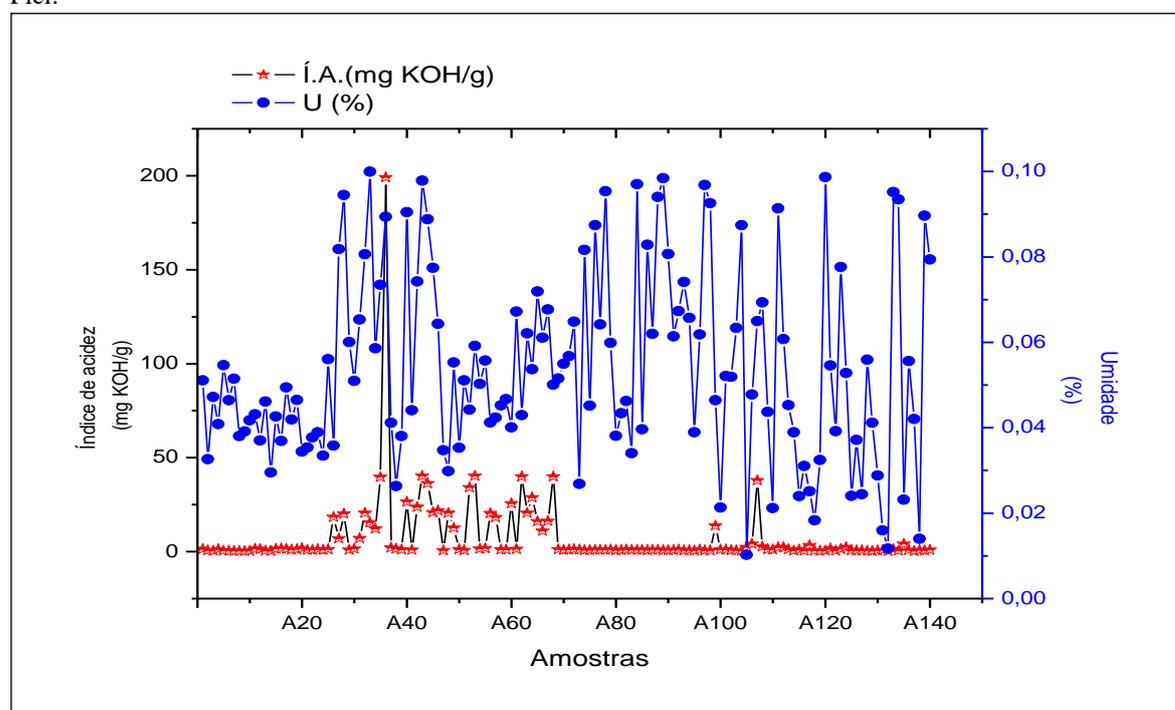
Em relação aos parâmetros físico-químicos recomendados pela ANVISA (2004), para a reutilização do óleo e gordura residual na alimentação humana, vale lembrar que a composição dos óleos vegetais refinados comercializados no mercado local, como por exemplo, algodão, canola, girassol, milho e soja possuem na sua composição a presença de ácido linolênico em concentração variável. Os óleos de canola e soja dispõem deste ácido (ácido linolênico) em porcentagem de 5 a 13% e 4 a 11%, respectivamente, superiores a 2% recomendado no Informe Técnico nº 11/2004, da ANVISA (2004). Em relação ao parâmetro índice de acidez (1,791 mg KOH/g) superior ao do óleo vegetal refinado virgem (novo), o que representa maior risco a saúde do consumidor em reutilizar o óleo e gordura residual com este nível de acidez no preparo da sua alimentação, por ser um resíduo, devendo-se desaconselhar qualquer tipo de reuso alimentar do OGR, dado que durante a fritura outras alterações podem ocorrer com o óleo.

A Figura 19 apresenta em forma de gráfico os resultados de índice de acidez e umidade das 141 amostras de óleo e gordura residual de fritura coletadas no bairro Planalto Pici. Como era esperado, percebe-se uma oscilação bastante acentuada em ambos os parâmetros (umidade e acidez), devido às condições de processamento de fritura (temperatura, tempo de fritura), tipo de óleo, tipo de alimento frito, condições de armazenamento e procedência de amostras de diferentes casas, pois, de acordo com Moretto e Fett (1998) e Rittner (1995), as características do óleo e gordura são afetadas pela presença da luz, temperatura, oxigênio, condições de armazenamento, dentre outros.

O processo de fritura consiste em imergir o alimento em óleo pré-aquecido a temperatura variada, em recipiente metálico e em quantidades variadas do óleo e/ou gordura. Este processo ocorre em tempos que variam de acordo com a percepção observada pela coloração do alimento a fritar, isto é, cada pessoa desenvolve a percepção pelo ponto ótimo de fritura do alimento. Por se caracterizar como um método rápido e prático de preparo de alimentos, é bastante utilizado nas residências, estabelecimentos comerciais, tais como lanchonetes, restaurantes, bares, indústrias alimentícias, estabelecimento de alimentação rápida, bem como por ambulantes em feiras livres, praças e passeios públicos.

Em relação aos demais parâmetros como aspecto físico, cor e material sólido no óleo e gordura residual, observou-se que algumas amostras apresentaram aspecto pastoso em temperatura ambiente (30° C) e com presença de material sólido suspenso (restos de alimentos), o que motivou a aplicação das operações unitárias de aquecimento (60° C) e filtração a vácuo (-450 mm Hg) para adequar as amostras do óleo e gordura às condições de análise dos parâmetros índice de acidez e umidade. Grande parte das amostras do óleo e gordura residual coletadas apresentou a coloração marrom, diferentemente da maioria dos óleos vegetais refinados comestíveis que comumente apresentam a cor amarela clara. A alteração da cor observada nas amostras de óleo e gordura residual é um demonstrativo do processo de deterioração e/ou degradação do óleo e gordura.

Figura 19. Resultados de índice de acidez e umidade de óleo e gordura residual coletado no bairro Planalto Pici.



A1 a A141 – amostra de OGR, I.A. – índice de acidez, mg – miligrama, g- grama, KOH – hidróxido de potássio, U – umidade, % - porcentagem.

Fonte: Autor (2014).

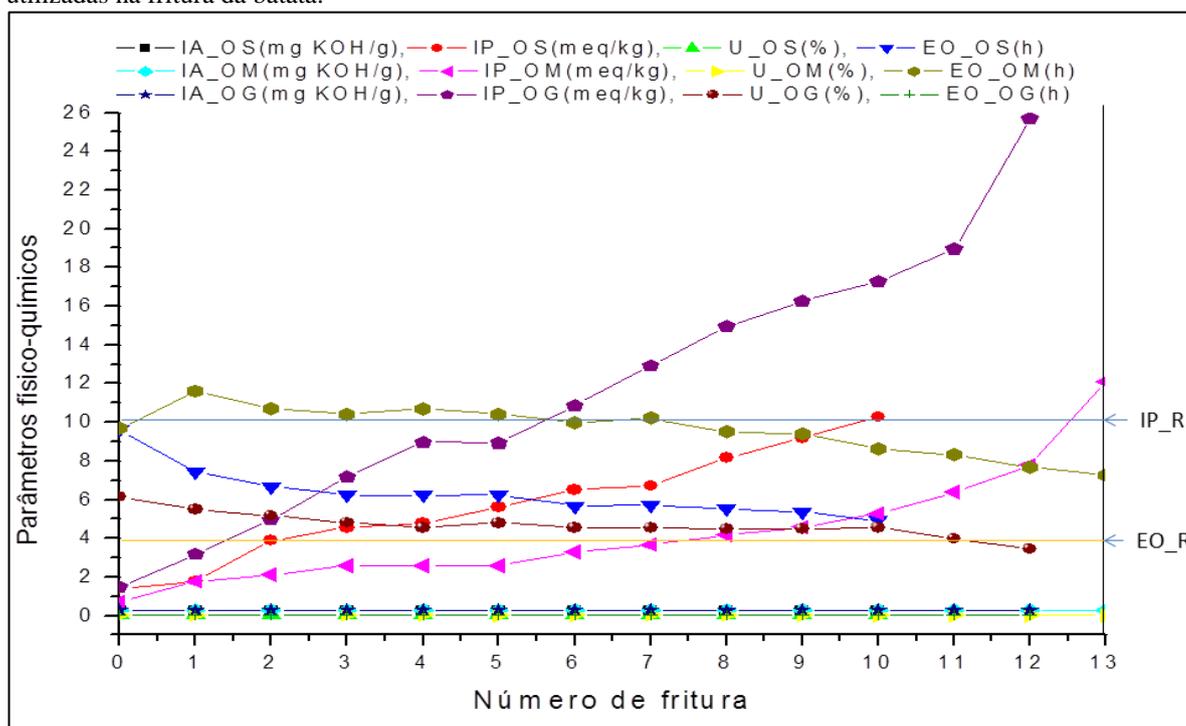
Em relação à quantidade de OGR gerado por cada residência, mediu-se o volume coletado com uma proveta graduada e verificou-se que o volume médio do OGR foi de 389,3±119,8 mL por residência, com volume mínimo e máximo de 170,0 e 650,0 mL, respectivamente. Com este volume coletado no intervalo de 15 dias, pode-se estimar que mensalmente a média de OGR a ser produzido seja de aproximadamente de 778,6 mL por residência. E sabendo que o volume de óleo refinado disponível na cesta básica alimentícia,

no Brasil é de 900 mL, verifica-se que a incorporação de óleo no preparo de alimentos é de 121,1 mL (13,5%), em relação ao volume mensal coletado.

4.2 Resultados das propriedades físico-químicas de óleos vegetais refinados utilizados nas frituras da batata

A Figura 20 e Tabela 13 representam as características físico-químicas dos óleos de girassol, milho e soja utilizados na fritura da batata. As condições operacionais de processamento da fritura foram mantidas constantes em relação aos parâmetros: volume do óleo (3600 mL), temperatura de fritura ($148 \pm 2,0^\circ \text{C}$), tempo de fritura ($25 \pm 1 \text{ min.}$), tipo de alimento, fritadeira metálica, operadora e a marca do óleo utilizado. Do início ao término do processo de fritura não houve a interrupção do aquecimento do óleo, sendo que as bateladas de fritura ocorreram imediatamente após a retirada da primeira e assim, sucessivamente em cada dia de coleta e o número de frituras variou entre os óleos utilizados em três dias consecutivos, de acordo com a procura dos consumidores pela aquisição do produto final (batata frita).

Figura 20. Resultados de propriedades físico-químicas de OGR de diferentes óleos vegetais refinados utilizadas na fritura da batata.



IA – índice de acidez, IP – índice de peróxido, U – umidade, EO – estabilidade oxidativa, OS – óleo de soja, OM – óleo de milho, OG – óleo de girassol, mg – miligrama, g – grama, h – hora, meq – miquivalente, kg – quilograma, % - porcentagem. IP_R – índice de peróxido de referência; EO_R – estabilidade oxidativa de referência.

Fonte: Autor (2014).

O óleo de soja (OS) é o óleo comestível obtido de sementes de *Glycine max. L.* (soja) e foi utilizado para fritar 10 porções da batata, com tempo total de fritura de 280 minutos; já o óleo de milho (OM) é o óleo comestível obtido do germe de *Zea mays* (milho) e foi utilizado para fritar 13 porções de batata, com o tempo total de 340 minutos; e finalmente o óleo de girassol (OG) é o óleo comestível obtido de semente de *Helianthus annuus L.* (girassol) através de processos tecnológicos adequados e foi utilizado para fritar 12 porções de batata, com o tempo total de 300 minutos.

As curvas ascendentes representam o parâmetro índice de peróxido (IP), as curvas descendentes descrevem o parâmetro estabilidade oxidativa (EO) e as curvas horizontais ilustram os parâmetros índice de acidez (IA) e umidade (U). Percebe-se que o IP teve um aumento considerável em todos os óleos vegetais utilizados na fritura, ultrapassando o limite máximo exigido de 10 meq/kg fixado pela ANVISA (2005), para óleos vegetais refinados de espécies distintas. Este método determina todas as substâncias, em termos de miliequivalentes de peróxido por 1000 g da amostra, que oxidam o iodeto de potássio nas condições do teste. Estas substâncias são geralmente consideradas como peróxidos ou outros produtos similares resultantes da oxidação do óleo e gordura.

Dentre os óleos utilizados na fritura da batata, verificou-se que o óleo de girassol apresentou maior variação de IP em frituras subsequentes em comparação aos demais óleos e isso pode ser atribuído à própria composição química dos ácidos graxos insaturados, interligados ao glicerol que compõem os triglicerídeos do óleo e gordura. De acordo com ANVISA (2005), o óleo de girassol é composto majoritariamente por ácidos graxos insaturados, pelo ácido linoléico cuja composição química varia entre 55 a 75%, seguido do ácido oléico de 14 a 35% e em menor presença os ácidos graxos, entre eles, o ácido palmítico (3 a 10%) e ácido esteárico (1 a 10%).

Entre o óleo de soja e milho, observou-se que o óleo de milho apresentou maior resistência à degradação em relação ao parâmetro índice de peróxido, o que pode ser confirmado com os resultados do parâmetro estabilidade oxidativa dos óleos, conforme apresentados na Figura 19. Notou-se que para o óleo de milho, somente após a décima terceira fritura, é que se superou o limite máximo do IP (12,1 meq/kg) fixado pela legislação brasileira para o óleo vegetal refinado. Verificou-se que, a estabilidade oxidativa do óleo de milho apresentou menor decréscimo se comparada aos óleos de soja e girassol utilizados nas mesmas condições de fritura.

Tabela 13. Resultados de características físico-químicas de óleos vegetais refinados utilizados nas frituras de batata.

Tipo de óleo	Parâmetros	Número de fritura													Valor de referência		
		0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12		13	
Soja	IA (mg KOH/g)	0,273	0,273	0,276	0,273	0,276	0,278	0,273	0,276	0,276	0,273	0,275				0,60*	
	IP (meq/kg)	1,39	1,78	3,88	4,56	4,79	5,62	6,51	6,71	8,16	9,17	10,28				10,0*	
	IR	1,474	1,474	1,474	1,474	1,474	1,474	1,474	1,474	1,474	1,474	1,474				(1,466 - 1,470)*	
	EO (h)	9,62	7,45	6,67	6,23	6,23	6,26	5,67	5,71	5,53	5,39	4,93				4,0 [£]	
	U (%)	0,021	0,0280	0,0296	0,0290	0,0420	0,0311	0,0273	0,0441	0,021	0,0274	0,0281				0,10 [£]	
	Cor	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1				CC [£]	
Milho	IA (mg KOH/g)	0,277	0,277	0,278	0,279	0,274	0,276	0,275	0,277	0,277	0,273	0,278	0,28	0,279	0,276	0,60*	
	IP (meq/kg)	0,699	1,78	2,09	2,58	2,58	2,58	3,28	3,67	4,17	4,58	5,27	6,38	7,78	12,1	10,0*	
	IR	1,4725	1,4725	1,4725	1,4725	1,4725	1,4725	1,4725	1,4725	1,4725	1,4725	1,4725	1,4725	1,4725	1,4725	1,4725	(1,465 - 1,465)*
	EO (h)	9,66	11,6	10,7	10,4	10,7	10,4	10,0	10,2	9,49	9,38	8,62	8,31	7,68	7,27	4,0 [£]	
	U (%)	0,0383	0,039	0,037	0,035	0,037	0,030	0,028	0,035	0,036	0,029	0,029	0,029	0,024	0,018	0,10 [£]	
	Cor	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	CC [£]	
Girassol	IA (mg KOH/g)	0,28	0,271	0,279	0,277	0,28	0,278	0,275	0,276	0,271	0,272	0,28	0,279	0,278		0,60*	
	IP (meq/kg)	1,50	3,17	4,96	7,19	8,97	8,92	10,9	12,90	14,94	16,25	17,25	18,95	25,70		10,0*	
	IR	1,474	1,474	1,474	1,474	1,474	1,474	1,474	1,474	1,474	1,474	1,474	1,474	1,474		(1,465 - 1,468)*	
	EO (h)	6,14	5,49	5,18	4,82	4,55	4,8	4,55	4,54	4,49	4,49	4,56	3,98	3,44		4,0 [£]	
	U (%)	0,025	0,024	0,030	0,029	0,029	0,023	0,025	0,029	0,029	0,021	0,026	0,021	0,022		0,10 [£]	
	Cor	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		CC [£]	

IA – índice de acidez; U – umidade; EO – estabilidade oxidativa; IP – índice de peróxido, IR – índice de refração, mg – miligrama, KOH – hidróxido de potássio, kg – quilograma, h – hora, meq – miliequivalente. CC – cor característico, * - valor de referência da ANVISA (2005); £ - valor de referência do MAPA (2006).

Fonte: Autor (2014).

Vale lembrar que a estabilidade oxidativa é uma característica influenciada pela composição química do óleo, isto é, quanto maior número de ácidos graxos insaturados no óleo, este tende a apresentar mais facilidade à oxidação térmica. Mas também este parâmetro é influenciado pela presença de compostos químicos antioxidantes naturais e/ou sintéticos adicionados propositalmente ao óleo para retardar o processo de envelhecimento devido às condições de armazenamento e uso do óleo.

A medida do índice de peróxido pode espelhar a qualidade da matéria graxa se ela se encontrar na fase inicial da oxidação. Mesmo sendo totalmente inodoro e sem gosto, a presença de peróxidos e hidroperóxidos é um indicador de deterioração do sabor prestes a acontecer, visto serem instáveis. Em temperatura ambiente inevitavelmente se quebrarão produzindo compostos carbonílicos. A 100° C, quebram-se em questão de dias; a 200° C, em uma hora ou duas. Durante uma fritura a 180° C em óleo parcialmente deteriorado, pode ocorrer redução no índice de peróxido devido à decomposição dos peróxidos. Em óleos aquecidos em temperaturas altas, enquanto o oxigênio está sendo adsorvido, os peróxidos são decompostos mais rapidamente do que são gerados. Tais óleos têm sabor pobre, apesar do baixo índice de peróxido de acordo com Krishnamurty (1982 apud OETTERER, REGITANO-D'ÁRCE e SPOTO, 2006).

Em relação aos parâmetros que influenciam o processo de produção do biodiesel por transesterificação alcalina, tais como o índice de acidez e umidade, percebeu-se que os óleos coletados não apresentaram alteração durante todo o processo de fritura com todos os óleos utilizados na fritura da batata. Os óleos mantiveram o índice de acidez inicial mesmo após o uso deste na fritura sem, no entanto, apresentar alteração, isto é, mesmo com o processo de aquecimento por um longo período de fritura, não se verificou a hidrólise dos óleos para formação dos ácidos graxos livres encontrados em muitos óleos e gorduras residuais de fritura coletados no bairro Planalto Pici.

Sobre o parâmetro umidade (água) presente no óleo devido à fritura, observa-se que houve ligeira alteração para valores superiores ao do óleo virgem (sem fritura) e para valores abaixo do inicial do óleo de partida. Este comportamento pode ser atribuído ao processo de aquecimento durante a fritura, pois na fritura o óleo atingiu a temperatura de $148 \pm 2,0^\circ \text{C}$, o que facilita e possibilita a evaporação da água presente no alimento durante a fritura.

O parâmetro índice de iodo das amostras de óleo virgem (sem fritura) e residual coletados foi determinado, analisando o óleo sem fritura e o óleo residual coletado após a última fritura para cada tipo de óleo utilizado na fritura. Para amostras do óleo sem fritura, os valores

médios de índice de iodo foram de $133 \pm 1,03$; $117,8 \pm 0,79$ e $121,6 \pm 2,76$ g I₂/100 g para os óleos de soja, milho e girassol, respectivamente. Já os óleos residuais apresentaram valores médios de $97,8 \pm 2,17$; $111,4 \pm 0,6$ e $116,9 \pm 1,09$ g I₂/100 g para óleo residual de soja, milho e girassol, respectivamente.

A diferença entre os valores de índice de iodo das amostras de óleo virgem e residuais observados pode ser atribuída ao processo de fritura que os óleos sofreram. A diminuição deste parâmetro era esperada devido às alterações ocorridas pelos processos térmicos e hidrolíticos de degradação dos óleos.

Várias pesquisas foram publicadas retratando a degradação do óleo e gordura no processo de fritura de alimentos e entre elas a pesquisa de Jorge e Lopes (2003), que estudaram as características do óleo de soja e gordura vegetal utilizados na fritura de diferentes tipos de alimentos, como batata, pastel, alimentos empanados, entre outros, em diferentes estabelecimentos comerciais. No total foram coletadas pelos pesquisadores 58 amostras de óleo e gordura residual e obtiveram a média das características físico-químicas dos seguintes parâmetros: compostos polares totais ($16,9 \pm 10,4\%$), ácido graxo livre ($1,21 \pm 1,65$ mg KOH/g), índice de peróxido ($4,37 \pm 3,03$ meq/kg), ácidos dienicos conjugados ($1,24 \pm 0,65\%$) e índice de refração de ($1,4687 \pm 0,0044$). Nota-se que as características dos OGR's apresentados pelas autoras indicam a alteração das propriedades iniciais dos mesmos e este fato pode ser confirmado pelo valor médio de índice de acidez apresentado ($1,21 \pm 1,65$ mg KOH/g), pois este está acima do máximo recomendado pela ANVISA (2005), que é de 0,6 mg KOH/g, para óleos e gorduras vegetais refinados para alimentação humana.

Mendes (2006) pesquisou amostras de óleos alimentares provenientes de vários estabelecimentos e utilizados na fritura de diferentes tipos de alimentos (batata, peixe, filé suína, entre outros) aplicando diversas técnicas e métodos analíticos para determinar o estado de conservação e/ou deterioração dos óleos e obteve resultados similares aos encontrados nesta pesquisa no que se refere ao parâmetro índice de acidez. A pesquisadora encontrou valores médios de índice de acidez variando entre 0,2 a 0,4 mg KOH/g, afirmando que este parâmetro não se configura como uma boa opção de acompanhamento do estado de degradação do óleo alimentar utilizado na fritura. Em relação aos demais parâmetros, Mendes (2006) encontrou valores anómalos, isto é, acima do esperado para alguns óleos, quanto ao parâmetro índice de peróxido, sendo que a grande maioria dos experimentos apresentaram resultados dentro do estipulado pela legislação portuguesa de controle de qualidade de óleo alimentar.

Sangdehi (2005) pesquisou o comportamento do óleo de canola não hidrogenado (100:0) e hidrogenado com gordura vegetal em duas proporções (60:40 e 20:80) e aquecido a temperatura de 190° C durante 9 horas de fritura de peixe. Foram coletados 200 mL da amostra dos óleos após o término de cada ciclo de fritura e armazenados a 4° C para posterior análise de índice de acidez, compostos polares totais e viscosidade cinemática. Obteve-se para o índice de acidez do óleo novo (sem fritura) a média de 0,1 mg KOH/g e para o óleo residual uma variação deste parâmetro após 9 horas de fritura a média de 0,1; 0,12 e 0,15 mg KOH/g para 0,4; 0,5 e 0,6 mg KOH/g depois de 72 horas de fritura nas proporções do óleo de canola hidrogenado com gordura vegetal de 20:80; 40:60 e 100:0, respectivamente.

A degradação e/ou deterioração do óleo e gordura refinado comestível aplicado na fritura pode ser afetada por diversos fatores, tanto relativos à composição química do próprio óleo e gordura, quanto das condições do processo de fritura, tipo de alimento, entre outros.

Segundo Mendes (2006), certos compostos presentes nos alimentos podem afetar a qualidade do óleo, nomeadamente: compostos anfífilicos ou anfipáticos, como fosfolipídeos e emulsionantes, que contribuem para a formação precoce de espuma; vitaminas lipossolúveis e vestígios de metais podem inibir ou acelerar a oxidação do óleo, dependendo do seu efeito anti ou pró-oxidante; colesterol, proveniente da gordura animal, por migração para o óleo, pode ser incorporado em outros alimentos; pigmentos e produtos das reações de Maillard podem contribuir para o escurecimento do óleo; compostos fenólicos presentes nos alimentos, e nas especiarias de tempero, aumentam a estabilidade do óleo; compostos voláteis provenientes de alimentos muito aromáticos (como peixe ou cebola) podem contribuir para o aparecimento de off flavours (DOBARGANES *et al.*, 2000).

Durante o processo de fritura ocorre uma série de reações que provocam alterações físico-químicas no óleo. As principais alterações químicas degradativas são a oxidação, a hidrólise e a polimerização (SAGUY e DANA, 2003). Estas alterações têm como consequência o aumento de ácidos graxos livres, de grupos carbonila e de compostos poliméricos. Com o aquecimento contínuo, o óleo pode ainda sofrer outras alterações, com formação dos off flavours e de compostos potencialmente tóxicos (GUPTA *et al.*, 2004).

Vale ressaltar que a avaliação da identidade e qualidade do óleo e gordura deve ser realizada de acordo com os planos de amostragem e métodos de análise adotados e/ou recomendados pela Association of Official Analytical Chemists (AOAC), pela Organização Internacional de Normalização (ISO), pelo Instituto Adolfo Lutz, pela American Oil Chemist'S Society (AOCS), pelo Food Chemicals Codex, pela American Public Health Association

(APHA), pelo Bacteriological Analytical Manual (BAM) e pela Comissão do Codex Alimentarius e seus comitês específicos, até que venham a ser aprovados planos de amostragem e métodos de análises pelo Ministério da Saúde.

4.3 Resultados do tratamento de óleo e gordura residual pelo processo de mistura

A Tabela 14 e a Figura 21 ilustram os resultados de índice de acidez das misturas de óleos e gorduras residuais (OGRs) de três valores de acidez distintas em várias proporções (v/v). Os OGRs iniciais utilizados no processo de mistura pertencem aos dois grupos de acidez estabelecidos anteriormente, sendo uma amostra de baixa acidez denominados de OGR_1 (IA = 1,36 mg KOH/g) e dois amostras de alta acidez denominados de OGR_2A (IA = 20,2 mg KOH/g) e OGR_2B (IA = 29,1 mg KOH/g). As proporções de mistura de óleo foram variadas em (0:100, 10:90, 20:80, 30:70, 40:60, 50:50 v/v) de OGR de menor para os de maior índice de acidez e vice-versa, com a finalidade de observar o efeito da mistura sobre o comportamento do parâmetro acidez da mistura.

As alterações de oleaginosas (animal e vegetal) comestíveis durante a fritura têm como consequência o aumento de ácidos graxos livres, de grupos carbonila e de compostos poliméricos (GUPTA *et al*, 2004).

Tabela 14. Resultados de índice de acidez de mistura de OGRs com diferente índice de acidez.

Proporção % (v/v)	Índice de acidez (mg KOH/g)			
	OGR_2A:OGR_1	OGR_2B:OGR_1	OGR_1:OGR_2A	OGR_1:OGR_2B
100:0	20,2 ± 0,02	29,1 ± 0,0	1,37 ± 0,05	1,37 ± 0,0
50:50	10,7 ± 0,0	14,9 ± 0,02	10,7 ± 0,0	14,9 ± 0,02
40:60	8,61 ± 0,02	12,4 ± 0,01	12,4 ± 0,0	18,1 ± 0,03
30:70	7,03 ± 0,0	9,24 ± 0,0	14,4 ± 0,0	20,8 ± 0,05
20:80	5,11 ± 0,01	6,39 ± 0,0	15,8 ± 0,0	23,3 ± 0,0
10:90	3,48 ± 0,0	3,76 ± 0,0	17,4 ± 0,02	26,4 ± 0,0

% - percentagem, v/v – volume por volume, mg – miligrama; KOH – hidróxido de potássio, g – grama, OGR_1 – óleo e gordura residual com acidez de 1,36 mg KOH/g; OGR_2A - óleo e gordura residual com acidez de 20,2 mg KOH/g e OGR_2B- óleo e gordura residual com acidez de 29,1 mg KOH/g.

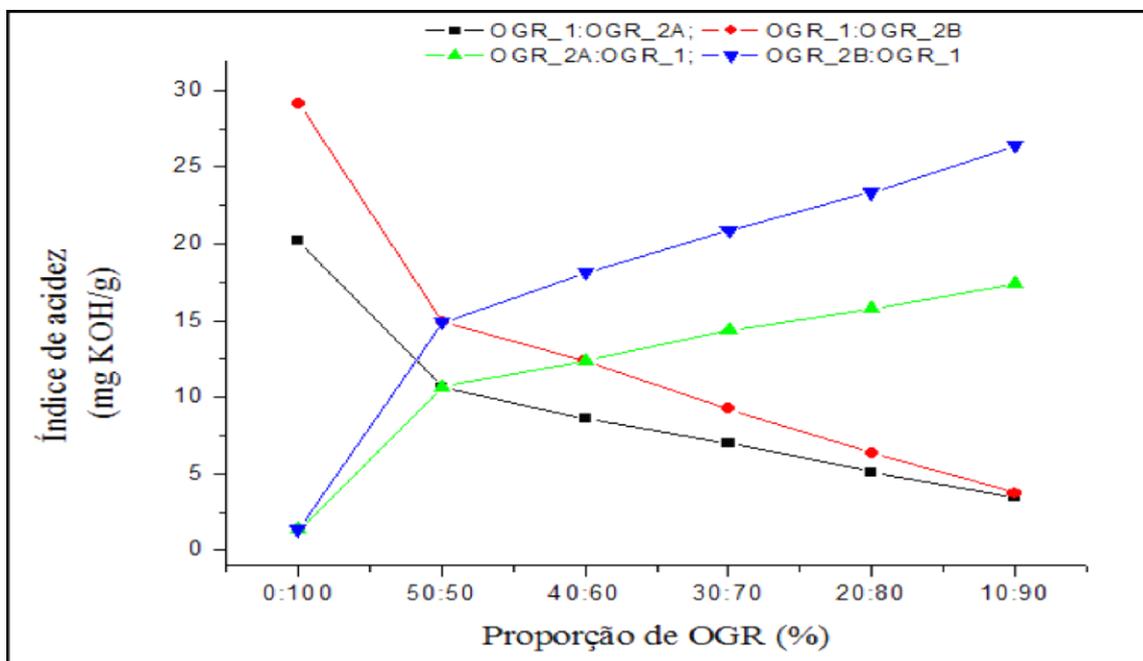
Fonte: Autor (2014).

As amostras de óleo e gordura residuais (OGR) coletadas no bairro Planalto Pici foram separadas e misturadas de acordo com os critérios estabelecidos de índice de acidez (IA) em: baixa acidez (0 a 2 mg KOH/g), média acidez (acima de 2 até 10 mg KOH/g) e alta acidez

(acima de 10 mg KOH/g). Do critério adotado para separação dos OGRs observou-se que mais de 70,9% apresentaram baixa acidez, seguida de alta acidez com mais de 20,6% e finalmente OGR de acidez intermediária (8,50%). Este comportamento observado em amostras de OGR's é típico e esperado, pois estes passam por um processo de aquecimento durante a fritura dos alimentos e podem sofrer degradação por hidrólise, oxidação e polimerização (AL-KAHTANI, 1991, MORETTO E FETT, 1998; RITTNER, 1995; SAGUY e DANA, 2003).

Na Figura 21, as linhas descendentes (vermelha e preta) descrevem o comportamento da mistura quando a porcentagem do OGR_1 (baixa acidez) apresenta maior proporção na mistura formulada, e enquanto que as linhas ascendentes (verde e azul) representam o perfil da mistura de OGR's quando o percentual de OGR_2A e OGR_2B (alta acidez) são maiores na mistura, respectivamente. Percebe-se que houve uma redução significativa de índice de acidez inicial de amostras de OGR_2A e OGR_2B para 3,48 mg KOH/g e 3,76 mg KOH/g na proporção de 90:10. Quando as proporções de OGR's de maior índice de acidez são superiores na mistura percebe-se que ocorre a redução de acidez do OGR_2A e OGR_2B, mas não tão significativo quanto o observado anteriormente.

Figura 21. Resultados de índice de acidez de mistura de óleo e gordura residual de diferente acidez.



% - porcentagem, mg – miligrama; KOH – hidróxido de potássio, g – grama, OGR_1 – óleo e gordura residual com acidez de 1,36 mg KOH/g; OGR_2A - óleo e gordura residual com acidez de 20,2 mg KOH/g e OGR_2B- óleo e gordura residual com acidez de 29,1 mg KOH/g.

Fonte: Autor (2014).

Os dados da literatura apontam os fatores que influenciam negativamente a reação de transesterificação como: elevado índice de acidez (acima de 2 mg KOH/g), umidade

(acima de 0,05%) e fosfatídeos, reduzindo o rendimento do processo (KUCEK, 2004; KNOTHE, 2006, LEUNG E GUO, 2006). A determinação do parâmetro índice de acidez forneceu um dado importante na avaliação do estado de conservação e/ou deterioração do óleo.

O processo de mistura de OGR de diferente acidez pode ser adotado sempre que necessário para evitar a aplicação da reação de neutralização e/ou esterificação, minimizando, assim, o tempo e custos dos processos de purificação da matéria prima e reduzindo a possibilidade de formação de sabão durante a reação de transesterificação alcalina na produção do biodiesel.

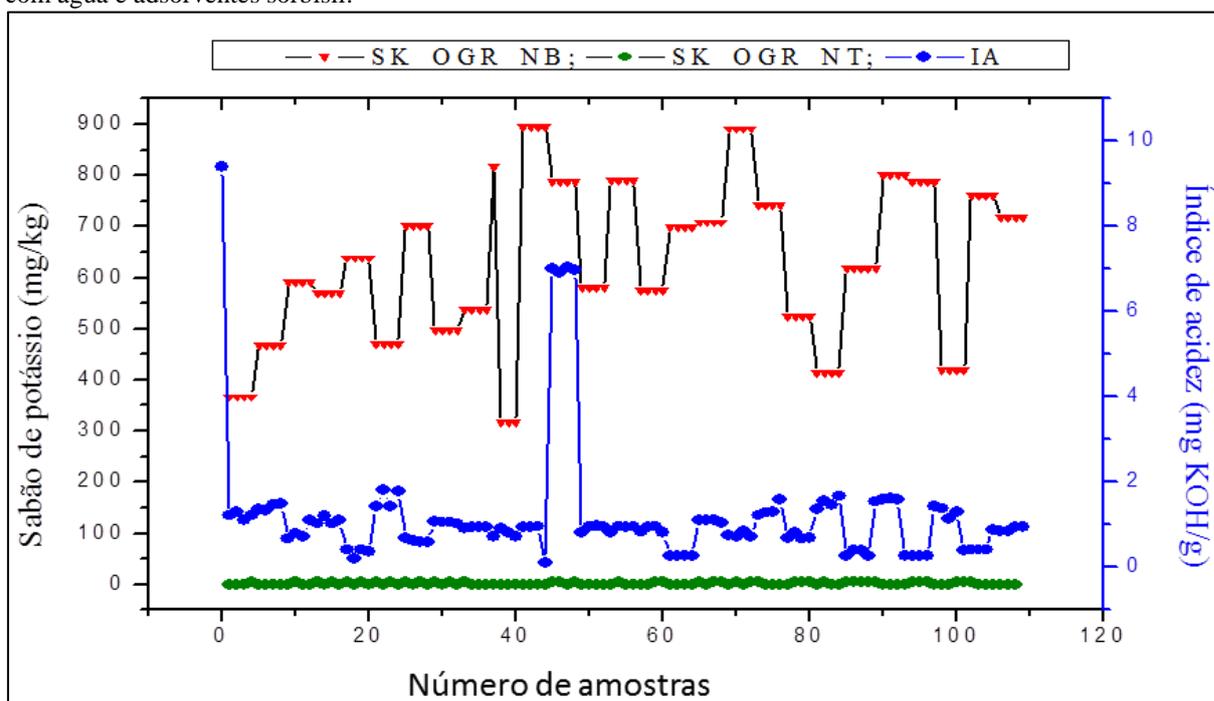
Em relação à adoção da reação de neutralização do OGR's com elevada acidez, acarretaria os custos operacionais maiores, pois a neutralização demanda a utilização de solução alcalina, normalmente hidróxido de potássio e/ou hidróxido de sódio, além das condições operacionais (agitação, temperatura, tempo de reação), da purificação da fase oleosa, que consiste na lavagem do óleo e gordura neutralizado, tratamento de efluente bruto resultante da lavagem do óleo neutralizado, entre outros. Vale ressaltar que o processo de diluição de OGR's deve ser evitado sempre que possível, principalmente para OGR's de alta acidez, pois ao se proceder esta técnica perdem-se os ácidos graxos livres presentes no óleo e gordura residual em forma de borra alcalina (resultado da neutralização) e muitas vezes este último é encaminhado para queima em caldeiras e atividades afins, sem controle de gases de exaustão, podendo agravar ainda mais a qualidade do ar atmosférico e, conseqüentemente, a saúde das pessoas devido ao processo natural de respiração.

4.4 Resultados de sabão de potássio e índice de acidez do óleo e gordura residual neutralizado

A Figura 22 apresenta os valores médios de alcalinidade combinada (sabão de potássio) e índice de acidez do óleo e gordura residual. A curva azul descreve o parâmetro índice de acidez (IA) do OGR sem neutralização (ponto zero) e OGR neutralizado e purificado com os adsorventes sorbsil (R45, R70 e R80) e água acidificada com H₂SO₄. As curvas vermelha e verde descrevem o teor de sabão de potássio antes e depois do tratamento do óleo e gordura residual neutralizado bruto (OGR_NB).

As condições otimizadas da operação de adsorção do sabão partindo de um volume constante de 80 mL de OGR_NB com várias concentrações de sabão e índice de acidez foram de 2% de adsorventes, temperatura de 30° C, agitação mecânica de 300 rpm, tempo de contato de 10 minutos. Para a purificação do OGR_NB com água utilizando as mesmas condições operacionais, exceto a percentagem do adsorvente foram adicionados 10% v/v de solução aquosa ácida contendo 5% de ácido sulfúrico (H₂SO₄). Verificou-se que o índice de acidez inicial do OGR (9,4 mg KOH/g) foi reduzido significativamente, para valores abaixo de 2 mg KOH/g, recomendado para óleo e gordura animal e vegetal destinados para produção do biodiesel por reação de transesterificação alcalina, sem prejuízos no rendimento e conversão dos glicerídeos em monoalquil ésteres de ácidos graxos (DEMIRBAS, 2008; KNOTHE, 2006).

Figura 22. Resultados de índice de acidez e sabão de potássio do OGR bruto e OGR neutralizado e purificado com água e adsorventes sorbisil.



SK – sabão de potássio, OGR_NB – óleo e gordura residual neutralizado bruto, OGR_NT – óleo e gordura residual neutralizado e tratado, IA – índice de acidez, mg – miligrama, KOH – hidróxido de potássio, kg – quilograma, g – grama.

Fonte: Autor (2014).

A única condição de neutralização que não atendeu à redução expressiva de acidez inicial do OGR foi o ensaio 12 do planejamento experimental conforme apresentado na seção 3.3.1 (Tabela 6), cujas condições reacionais foram de 45 minutos, temperatura de 75° C, agitação mecânica de 350 rpm e 5% (v/v) de solução neutralizadora de hidróxido de potássio. A ineficiência da neutralização observada nesta condição especificamente pode ser atribuída à

baixa quantidade da solução neutralizadora empregada na reação, pois os ácidos graxos livres presentes no OGR reagem com grupo hidróxila da solução de hidróxido de potássio, convertendo-os assim, em sabão de potássio, e este último é removido da mistura reacional pelo processo de separação por gravidade (decantação) e/ou centrifugação.

Comparando os resultados obtidos com as diferentes condições operacionais e reacionais com as condições experimentais do ensaio 16 (45 min.; 75° C; 350 rpm e 25% de solução neutralizante) observou-se que a média de índice de acidez foi de 0,27 mg KOH/g, correspondente a eficiência de 97,1% de redução de acidez em relação ao OGR sem neutralização. Em geral, foram verificadas em outras condições reacionais do planejamento experimental reduções elevadas de acidez do OGR inicial possibilitando, assim, uso desta técnica sempre que necessária para pretratamento do óleo com elevada acidez.

No que se refere ao processo de purificação empregando os adsorventes da linha sorbsil, verificou-se que estes eliminam efetivamente as impurezas (potássio, sabão, umidade, entre outros) remanescentes do processo de decantação da mistura reacional. Analisando os resultados encontrados, verificou-se que houve a remoção das impurezas (sabão e umidade) nas condições otimizadas utilizando os adsorventes, tendo sido observados teores de sabão abaixo de 50 mg/kg, valor aceite para óleo vegetal refinado destinado ao consumo humano (DORSA, 1993). Já em relação ao processo de purificação usando a água acidificada, convencionalmente adotada nas indústrias de beneficiamento do óleo vegetal refinado para fins alimentícios, constatou-se que este é bastante efetivo na remoção dos resíduos reacionais, mas, no entanto, gera um grande volume de efluentes líquidos, apresentando, assim, como desvantagem, em relação ao processo de adsorção.

4.4.1 Resultados de características físico-químicas do óleo e gordura residual neutralizado e purificado

A Tabela 15 mostra as propriedades físico-químicas do óleo e gordura residual neutralizado sem purificação (OGR_NB) e purificado (OGR_NT) usando os processos de lavagem com água ácida (5% H₃PO₄) e os adsorventes da linha sorbsil (R45, R70 e R80) sem o processo de desumidificação. A amostra do óleo e gordura residual sem neutralização (OGR) apresentou inicialmente as seguintes características: índice de acidez de $9,4 \pm 0,03$ mg KOH/g e umidade de $576,8 \pm 2,03$ mg/kg. A amostra de OGR_NT foi obtido com o ensaio

16 (planejamento experimental da seção 3.3.1, Tabela 6). Nestas condições, a amostra do OGR_NB apresentou o teor de sabão inicial de 708,9 mg/kg, índice acidez de 0,137 mg KOH/g e umidade de 781 mg/kg. Nas condições otimizadas obtiveram-se conversões de 97,1%, correspondentes a redução de acidez inicial para média de índice de acidez do OGR_NT de 0,270; 0,273; 0,274 e 0,271 mg KOH/g, empregando os agentes purificantes H₂O, R45, R70 e R80 respectivamente.

Em relação às características físico-químicas dos OGR's neutralizados e purificados (OGR_NT), tanto por lavagem com água, quanto por adsorção, verificou-se que estes apresentaram uma característica particular própria como a maioria dos óleos vegetais e gorduras animais encontrados comumente. Neste caso, após a reação de neutralização e o subsequente tratamento, observou-se que houve uma redução significativa da média de índice de acidez inicial para 0,416; 0,249; 0,234 e 0,241 mg KOH/g para o óleo purificado com água, R45, R70 e R80, respectivamente.

Tabela 15. Resultados das características físico-químicas do óleo e gordura residual neutralizado e purificado.

Parâmetros	Unidade	OGR_NB	Purificação (lavagem)				Método de análise
			H ₂ O	R45	R70	R80	
IA	mg KOH/g	0,137±0,00	0,416±0,00	0,273±0,00	0,275±0,00	0,271±0,01	IAL 325/IV
IP	meq O ₂ /kg	14,5±0,03	14,7±0,01	14,3±0,01	14,0±0,02	14,5±0,02	IAL 326/IV
VC a 40° C	mm ² /s	--	32,3±0,00	32,5±0,04	32,7±0,00	32,3±0,00	ABNT NBR 10441
ME a 20° C	kg/m ³	--	916±0,02	916,3±0,00	916,5±0,00	916,3±0,00	ABNT NBR 14065
IS	mg KOH/g	--	172,8±1,06	175,1±3,11	169,7±0,00	168,4±0,00	IAL 328/IV
IR	---	1,470±0,00	1,467±0,00	1,457±0,00	1,457±0,00	1,457±0,00	IAL 327/IV
II	g I/100g	80,0±0,00	87,1±0,00	78,3±0,04	79,7±0,01	85,3±0,11	IAL 329/IV
EO	h	5,17±1,14	3,17±0,48	4,39±0,00	5,89	4,07±0,15	EN/ISO 14112
SK	mg/kg	506,0±0,01	0,0	0,0	0,0	0,0	AOCS 17 - 95
U	mg/kg	781,0±0,91	972,0±4,19	289,0±0,02	267,0±0,00	279,0±0,00	ASTM D 6304

IA – índice de acidez, IP – índice de peróxido, VC – viscosidade cinemática, ME – massa específica, IS – índice de saponificação, IR – índice de refração, II – índice de iodo, EO – estabilidade oxidativa, SK – sabão de potássio e U – umidade, OGR_NB – óleo e gordura residual neutralizado bruto, H₂O – água.

Fonte: Autor (2014).

Comparando os dois métodos de tratamento adotados com H₂O e adsorventes (R45, R70 e R80), observou-se que os adsorventes apresentaram menor valor médio de acidez (0,241 mg KOH/g), sendo R70 o adsorvente que apresentou menor índice de acidez (0,234 mg KOH/g) entre todos os agentes purificantes usados.

Sobre o índice de acidez dos OGR_NB e OGR_NT purificados tanto com água quanto com os adsorventes, verifica-se que houve um ligeiro aumento deste índice, isto é, o OGR_NB apresentou menor índice de acidez (0,137 mg KOH/g) e isso pode ser atribuído ao

resíduo remanescente de sabão de potássio no óleo neutralizado, mascarando o resultado durante a quantificação dos ácidos graxos livres com a solução do agente titulante (hidróxido de sódio 0,1M).

Em relação à umidade inicial do OGR, após a reação de neutralização observou-se que, houve 35,4% de aumento, passando para 781,0 mg/kg para o OGR_NB. Este aumento é devido à solução aquosa do KOH (20%, v/v) utilizada na reação de neutralização. Analisando a umidade dos OGR_NT, percebe-se que, diferentemente do uso da água para eliminação das impurezas, os adsorventes sorbsil proporcionaram reduções significativas deste parâmetro (água), com média de 63, 65,8 e 64,3% para R45, R70 e R70, respectivamente, em comparação ao OGR_NB.

A redução da umidade verificada pelo uso de adsorventes é bastante interessante pelo fato de não precisar recorrer ao processo de desumidificação (aquecimento) para evaporar a água presente no óleo, pois a presença da água no óleo e gordura contribui negativamente na reação de transesterificação alcalina, desativando o catalisador, com formação de sabão durante a hidrólise de glicérides com ácidos graxos (PREDOJEVIC', 2008; KNOTHE, 2006; RITTNER, 1995). Diferentemente dos adsorventes, a purificação do OGR_NB com água ácida (5% H_3PO_4) permitiu a eliminação das impurezas, conforme descrito acima, mas, por outro lado, acrescentou mais teor de água no OGR_NT com este agente purificante no valor de 191 mg/kg, correspondente a 24,5% de água em relação ao OGR_NB.

No que se refere ao processo de adsorção, este permitiu a obtenção do OGR_NT com as características adequadas para a produção do biodiesel. A eliminação do sabão no OGR_NB com os adsorventes apresenta-se como uma alternativa bastante promissora para evitar o uso da água para remoção do sabão após a neutralização do óleo e gordura, gerando desta forma, grande volume de efluente bruto.

4.5 Resultados de índice de acidez do óleo e gordura residual após a reação de esterificação

A Tabela 16 apresenta os resultados de índice de acidez e conversão da fase éster resultante da reação de esterificação do óleo e gordura residual (OGR) com acidez inicial de $39,7 \pm 0,14$ mg KOH/g utilizando metanol para análise (MeOH_PA) e metanol recuperado (MeOH_R) da primeira reação após o processo de evaporação no evaporador rotativo, com os catalisadores ácido sulfúrico (H_2SO_4) e ácido metano sulfônico (CH_3SO_2OH). As condições

ótimas operacionais e reacionais de esterificação foram razão molar óleo:metanol de 1:8,2; temperatura de 60° C; tempo de 60 minutos; 1% (v/v) do catalisador e agitação mecânica de 300 rpm. Tais condições reacionais foram extremamente eficientes na redução da acidez OGR, com a média de conversões de $99,0 \pm 0,346\%$; $99,0 \pm 0,378\%$ para o ácido H_2SO_4 e $99,1 \pm 0,308\%$ e $99,1 \pm 0,337\%$ para o ácido CH_3SO_2OH , com o MeOH_PA e MeOH_R, respectivamente.

A Figura 23 apresenta em forma de gráfico o índice de acidez da fase éster do OGR's com MeOH_PA e MeOH_R com os catalisadores ácidos H_2SO_4 e CH_3SO_2OH testados nas condições ótimas. Verifica-se que as curvas preta e verde representam a reação de esterificação do OGR com o MeOH_PA em ambos os catalisadores ácidos. Já a curva vermelha e azul descrevem os valores de índice de acidez com o MeOH_R e os mesmos catalisadores e condições reacionais.

As médias de índice de acidez utilizando o MeOH_PA e MeOH_R com o catalisador H_2SO_4 , nas mesmas condições foram de $0,410 \pm 0,138$ e $0,391 \pm 0,150$ mg KOH/g para MeOH_PA e MeOH_R, respectivamente. Em relação ao catalisador CH_3SO_2OH com ambos os álcoois, as médias de índice de acidez foram de $0,3650 \pm 0,122$ e $0,349 \pm 0,134$ mg KOH/g para MeOH_PA e MeOH_R respectivamente.

Comparando os resultados obtidos de acidez com ambos os álcoois e catalisadores, verificou-se que, nas condições empregadas na reação de esterificação, houve maior redução da acidez inicial do OGR com o uso do catalisador CH_3SO_2OH e ambos os álcoois (MeOH_PA e MeOH_R), tendo sido encontrada a média de $0,356 \pm 0,011$ mg KOH/g em relação ao catalisador H_2SO_4 , que apresentou valores superiores de acidez após a reação de esterificação, com média de $0,401 \pm 0,013$ mg KOH/g. Em geral, a média de índice de acidez com ambos álcoois e catalisadores foi de $0,379 \pm 0,027$ mg KOH/g, correspondente à conversão de 99,0%.

Com os resultados alcançados utilizando o metanol recuperado após a reação de esterificação, observou-se que a recuperação do referido álcool e sua reutilização não prejudica o rendimento reacional, sendo, no entanto, uma ferramenta de redução de custo de produção com aquisição de matéria prima de baixa qualidade (OGR com alta acidez e umidade) para produção de biodiesel.

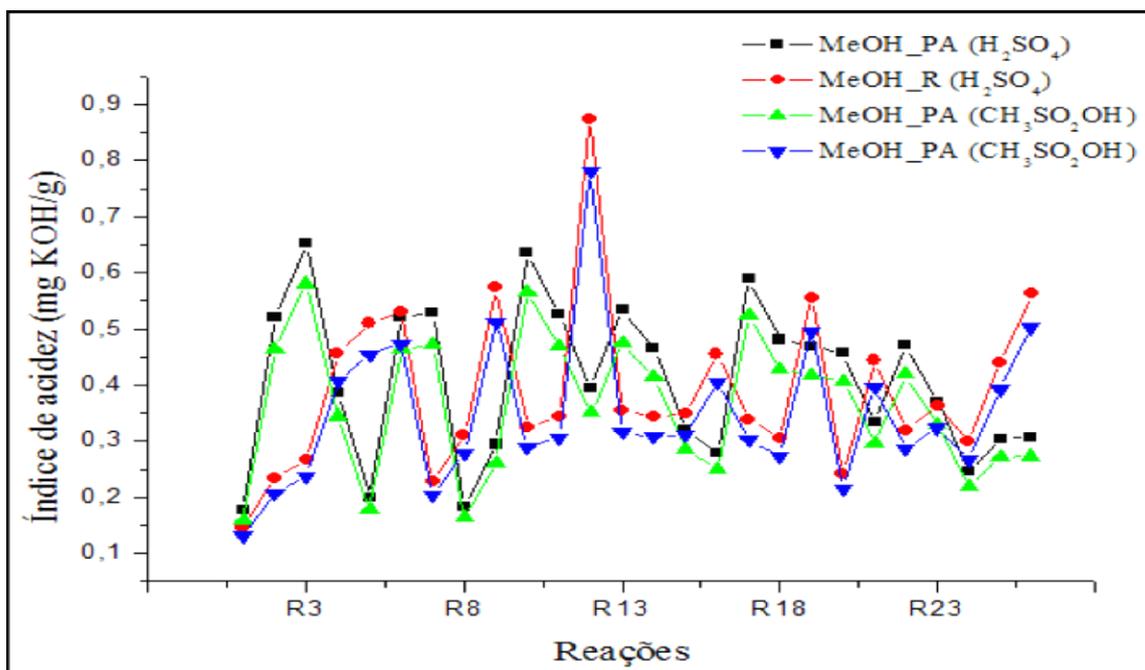
Tabela 16. Resultados de índice de acidez e a respectiva conversão da fase éster da reação de esterificação do óleo e gordura residual.

Número de reações	Catalisador							
	H ₂ SO ₄				CH ₃ SO ₂ OH			
	MeOH_PA	Conv. (%)	MeOH_R	Conv. (%)	MeOH_PA	Conv. (%)	MeOH_R	Conv. (%)
1	0,178	99,6	0,147	99,6	0,158	99,6	0,131	99,7
2	0,522	98,7	0,233	99,4	0,465	98,8	0,208	99,5
3	0,653	98,4	0,266	99,3	0,581	98,5	0,237	99,4
4	0,387	99,0	0,456	98,9	0,344	99,1	0,407	99,0
5	0,2	99,5	0,51	98,7	0,178	99,6	0,455	98,9
6	0,521	98,7	0,531	98,7	0,464	98,8	0,474	98,8
7	0,53	98,7	0,228	99,4	0,472	98,8	0,203	99,5
8	0,184	99,5	0,311	99,2	0,164	99,6	0,277	99,3
9	0,294	99,3	0,574	98,6	0,262	99,3	0,512	98,7
10	0,637	98,4	0,325	99,2	0,567	98,6	0,290	99,3
11	0,527	98,7	0,344	99,1	0,469	98,8	0,307	99,2
12	0,394	99,0	0,875	97,8	0,351	99,1	0,781	98,0
13	0,534	98,7	0,354	99,1	0,475	98,8	0,316	99,2
14	0,466	98,8	0,345	99,1	0,415	99,0	0,308	99,2
15	0,32	99,2	0,348	99,1	0,285	99,3	0,310	99,2
16	0,28	99,3	0,455	98,9	0,249	99,4	0,406	99,0
17	0,589	98,5	0,339	99,1	0,524	98,7	0,302	99,2
18	0,481	98,8	0,305	99,2	0,428	98,9	0,272	99,3
19	0,469	98,8	0,556	98,6	0,417	98,9	0,496	98,8
20	0,457	98,8	0,242	99,4	0,407	99,0	0,216	99,5
21	0,333	99,2	0,444	98,9	0,296	99,3	0,396	99,0
22	0,471	98,8	0,32	99,2	0,419	98,9	0,285	99,3
23	0,371	99,1	0,363	99,1	0,330	99,2	0,324	99,2
24	0,246	99,4	0,299	99,2	0,219	99,4	0,267	99,3
25	0,305	99,2	0,44	98,9	0,271	99,3	0,392	99,0
26	0,307	99,2	0,563	98,6	0,273	99,3	0,502	98,7
Análise estatística								
Média	0,410	99,0	0,391	99,0	0,365	99,1	0,349	99,1
DP	0,138	0,346	0,150	0,378	0,122	0,308	0,134	0,337
CV	33,55	0,350	38,37	0,382	33,55	0,311	38,37	0,340
Mínimo	0,178	98,4	0,147	97,8	0,158	98,5	0,131	98
Máximo	0,653	99,6	0,875	99,6	0,581	99,6	0,781	99,7

MeOH_PA – metanol para análise, MeOH_R – metanol recuperado, H₂SO₄ – ácido sulfúrico, CH₃SO₂OH – ácido metano sulfônico, DP – desvio padrão, CV – coeficiente de variação, Conv. – conversão, % - porcentagem.

Fonte: Autor (2014).

Figura 23. Resultados de índice de acidez da fase éster da reação de esterificação de OGR.



MeOH_PA – metanol para análise, MeOH_R – metanol recuperado, mg – miligrama, g – grama, KOH – hidróxido de potássio. R1 a R26 – reações de esterificação.

Fonte: Autor (2014).

Vários trabalhos foram publicados retratando a reação de esterificação com diversos óleos e gorduras animais e vegetais residuais de alta acidez (acima de 2 mg KOH/g) em condições reacionais distintas, no que diz respeito ao tipo do catalisador (sólido e/ou líquido) e tipo de álcool (etanol-EtOH e/ou metanol-MeOH).

Dentre as pesquisas encontradas na literatura especializada utilizando metanol P.A. para produção do biodiesel, pode-se citar os trabalhos de Nakpong *et al.* (2009), investigando a esterificação do óleo de coco residual com acidez inicial de 25,5 mg KOH/g os quais obtiveram a conversão de aproximadamente 98% (IA = 1,19 mg KOH/g) nas condições reacionais de: 60° C, tempo de 1 h, 0,7% (v/v) do catalisador H₂SO₄ e razão volumétrica MeOH:óleo de 0,35 v/v. Oliveira *et al.* (2010), também utilizando óleo de coco com acidez de 195,8 mg KOH/g, encontraram a conversão de 99% de óleo em biodiesel nas condições de de 100° C, razão molar (óleo:MeOH de 1:3, tempo de reação de 1,67 h e 1% de catalisador (H₂SO₄) comum dispositivo de adsorção com Zeolita 3A para a remoção da água formada durante a reação de esterificação.

Chongkhong *et al.* (2008), investigando a esterificação do óleo de palma contendo a acidez inicial de 93 mg KOH/g nas condições reacionais de 75° C, tempo de reação de 60 minutos, agitação de 300 rpm, razão molar MeOH:óleo de 8,8:1 e 1% H₂SO₄ encontraram 99% de rendimento reacional. Alhassan *et al.* (2010) testaram o sulfato férrico –

$\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2$ como catalisador nas condições de 1,5% de $\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2$, temperatura variando de 145 a 205° C, razão molar MeOH:óleo de 15:1, tempo de 240 minutos e alcançaram a conversão de 94,4% com o óleo e gordura residual de fritura. Patil *et al.* (2010), usando OGR com acidez inicial de 17,5 mg KOH/g, observaram a conversão de 96% nas condições otimizadas da reação de esterificação de: 2,5% v/m de $\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2$, 100° C de temperatura, razão molar MeOH:óleo de 3 e agitação de 1000 rpm. Wang, *et al.* (2007) estudaram a esterificação do óleo e gordura residual cujo índice de acidez inicial foi de 75,9 mg KOH/g, tendo sido alcançado conversão de 97,2% nas condições de reação de: 2% de $\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2$, 95° C, razão molar MeOH:óleo de 10:1 e 240 minutos de reação.

Analisando os resultados relatados pelos pesquisadores mencionados com os observados nesta pesquisa, pode-se constatar que existe um esforço evidente em utilizar o óleo e gordura residual de espécie de oleaginosas distintas para produção de biodiesel por intermédio da reação de esterificação, empregando diversos catalisadores, tanto homogêneo (H_2SO_4), quanto heterogêneo ($\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2$). No que se refere às diferenças observadas na conversão de ácidos graxos livres em biodiesel das diferentes matérias primas usadas na reação de esterificação pelos autores e os obtidos neste trabalho podem ser atribuídas as condições reacionais usadas por cada pesquisador e à própria matéria prima.

4.6 Resultados de glicerina livre presente na fase éster após etapa de decantação

A purificação do biodiesel consiste em submeter a fase éster aos processos físicos de decantação, aquecimento (recuperação do álcool), lavagem e a desumidificação, sendo esta última a etapa de evaporação da água normalmente utilizada para remover as impurezas provenientes da reação de transesterificação.

A glicerina é o principal coproduto da reação de transesterificação, isto é, na produção de biodiesel, com oleaginosas cuja composição química é formada por triglicerídeos além do biodiesel são gerados outros subprodutos em menor quantidade, tendo em conta as próprias características físico-químicas da matéria prima (óleo/gordura). No entanto, a glicerina representa entre 8 a 10% do subproduto (PARENTE, 2003) composto quantificado na forma de glicerina livre formado durante a reação de transesterificação alcalina. Dada a diferença de densidade entre o biodiesel e a glicerina, este último é separado por drenagem no funil separador durante a etapa de decantação e/ou por centrifugação da mistura reacional.

A Tabela 17 apresenta o teor de glicerina livre formado depois da reação de transesterificação alcalina presente na fase éster do óleo e gordura residual pretratado em laboratório. A quantificação de glicerina livre tem por objetivo determinar o maior tempo de separação entre a fase éster (biodiesel bruto) e fase glicerina, isto é, o tempo de equilíbrio após a reação de produção de biodiesel e assim, otimizar o processamento da fase éster na etapa de lavagem para remoção dos contaminantes remanescentes no biodiesel bruto.

Tabela 17. Resultados de glicerina livre em função do tempo de decantação da mistura reacional.

Tempo (min)	BioOGR_1	BioOGR_2	BioOGR_3	BioOGR_4	Média	Desvio Padrão
0	8,78	9,32	8,56	9,43	9,02	0,42
10	5,15	5,07	5,45	5,70	5,34	0,29
20	1,51	1,35	1,45	1,53	1,46	0,08
30	1,18	1,17	1,18	1,09	1,15	0,04
40	0,80	1,00	0,91	0,87	0,89	0,08
50	0,88	0,99	0,80	0,80	0,87	0,09
60	0,72	0,70	0,78	0,69	0,72	0,04
70	0,73	0,69	0,67	0,61	0,67	0,05
80	0,68	0,68	0,68	0,65	0,67	0,02
90	0,62	0,61	0,63	0,59	0,61	0,02
100	0,62	0,64	0,64	0,60	0,63	0,02
120	0,62	0,62	0,58	0,6	0,61	0,02

BioOGR – biodiesel de óleo e gordura residual correspondente as reações 1 a 4.

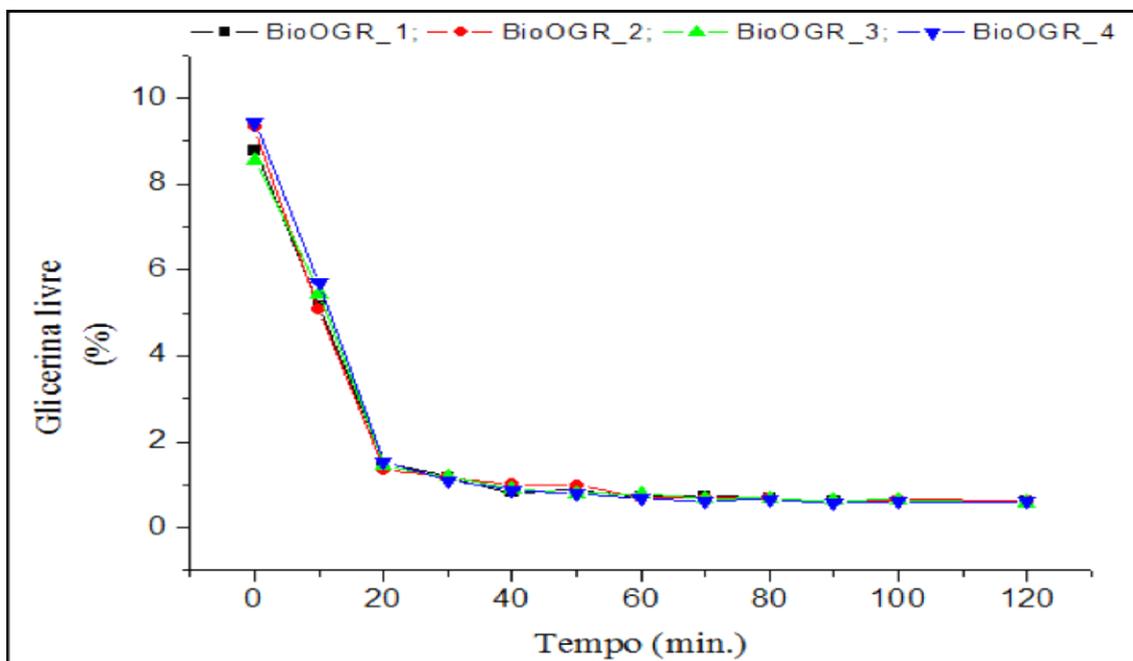
Fonte: Autor (2014).

A Figura 24 ilustra a quantidade de glicerina livre presente na fase éster após a reação de transesterificação alcalina precedida da etapa de separação por gravidade e medida em função do tempo de separação. Percebe-se uma queda brusca de glicerina livre entre os tempos zero (0) e 20 minutos, formando nitidamente duas camadas, superior (fase éster) e inferior (fase glicerina) por gravidade. Após os primeiros 20 minutos observou-se uma ligeira queda no tempo de 20 a 40 minutos tendo permanecido quase estável entre 40 a 60 minutos. Verifica-se que no restante do tempo de separação entre as fases praticamente não se observam grandes mudanças na quantidade de glicerina livre na fase éster, conforme descreve a curva horizontal.

O excesso de metanol utilizado na reação tanto de esterificação, quanto de transesterificação, foi recuperado da fase éster, aléoolico-aquosa e/ou glicerina por evaporação utilizando o evaporador rotativo nas condições ótimas de 70° C, rotação de 200 rpm e vácuo de -450 mm Hg. A maior parte da glicerina livre formada durante a reação de transesterificação foi removida na etapa de decantação por gravidade, no funil separador, no tempo estabelecido de 120 minutos. Entre os demais contaminantes do biodiesel, tais como

catalisador ativo, sabão e metanol são facilmente separáveis na etapa de purificação do biodiesel por lavagem tanto convencional com água, quanto alternativa com adsorventes.

Figura 24. Resultados de glicerina livre em função do tempo de separação da fase éster e fase glicerina.



BioOGR – biodiesel de óleo e gordura residual correspondente as reações 1 a 4.; % - porcentagem; min. – minuto.

Fonte: Autor(20140).

4.7 Resultados de purificação do biodiesel com adsorventes sintéticos sorbsil

4.7.1 Resultados de alcalinidade e glicerina livre em função da quantidade do adsorvente

A eliminação dos contaminantes da fase éster (biodiesel bruto) constitui a etapa crítica da indústria do biodiesel, principalmente o sabão, glicerina livre e os agentes intermediários da reação de transesterificação alcalina (mono, di e triglicerídeos), pois quando em quantidades significativas podem acarretar problemas como emulsificação do biodiesel durante a lavagem com água, perdas do biodiesel e gasto com adição de agentes químicos (ácidos) para neutralizar e minimizar tal efeito.

A Tabela 18 apresenta os valores médios de três análises de glicerina livre e alcalinidade combinada (sabão de potássio), respectivamente, em função da quantidade de adsorventes necessária para eliminar ambos os contaminantes no biodiesel de óleo e gordura

residual. Verifica-se que o biodiesel bruto apresenta inicialmente a média da alcalinidade combinada e glicerina livre de 342,1 mg/kg e 0,853% respectivamente. Em relação ao teor de glicerina livre no biodiesel bruto, este se encontra acima do limite máximo fixado pela ANP, que é 0,02% para biodiesel de qualquer oleaginosa produzida no Brasil. Sobre o teor de sabão vale ressaltar que este não consta na legislação que rege a qualidade de biodiesel, mas, no entanto, fixou-se o parâmetro teor máximo de sódio e potássio em 5 mg/kg para garantir a qualidade do biodiesel e autorizar a comercialização ao consumidor final.

O sabão no biodiesel constitui fator crítico entre os contaminantes e a sua presença em quantidades significativas poderá acarretar a separação entre a fase éster (biodiesel) e a fase glicerina após a reação de transesterificação alcalina e além de possibilitar a emulsificação do biodiesel durante a lavagem com a água. Este contaminante pode ser arrastado pela glicerina livre durante a separação por gravidade e/ou centrifugação e também pode-se recorrer ao uso de ácidos inorgânicos para hidrolisar todo sabão formado na reação de transesterificação alcalina, evitando, assim, os problemas de citados anteriormente.

Tabela 18. Resultados de alcalinidade combinada e glicerina livre em função de quantidade de adsorvente.

Adsorvente (%)	Glicerina livre (%)			Alcalinidade combinada (mg/kg)		
	R45	R70	R80	R45	R70	R80
0	0,853±0,0007	0,853±0,0007	0,853±0,0007	342,1±0,145	342,1±0,145	342,1±0,145
0,5	0,367±0,0005	0,454±0,0005	0,552±0,0004	193,3±0,240	182,4±0,235	181,8±0,254
1,0	0,054±0,0006	0,072±0,0004	0,060±0,0009	86,6±0,281	48,5±0,324	66,3±0,220
1,5	0,0251±0,0005	0,018±0,0008	0,019±0,0007	38,0±0,252	0,0	0,0
2,0	0,014±0,0007	0,009±0,0005	0,018±0,0005	0,0	0,0	0,0
2,5	0,016±0,0007	0,046±0,0007	0,020±0,0007	0,0	0,0	0,0
3,0	0,017±0,0009	0,027±0,0007	0,021±0,0009	0,0	4,84	4,81

Fonte: Autor (2014).

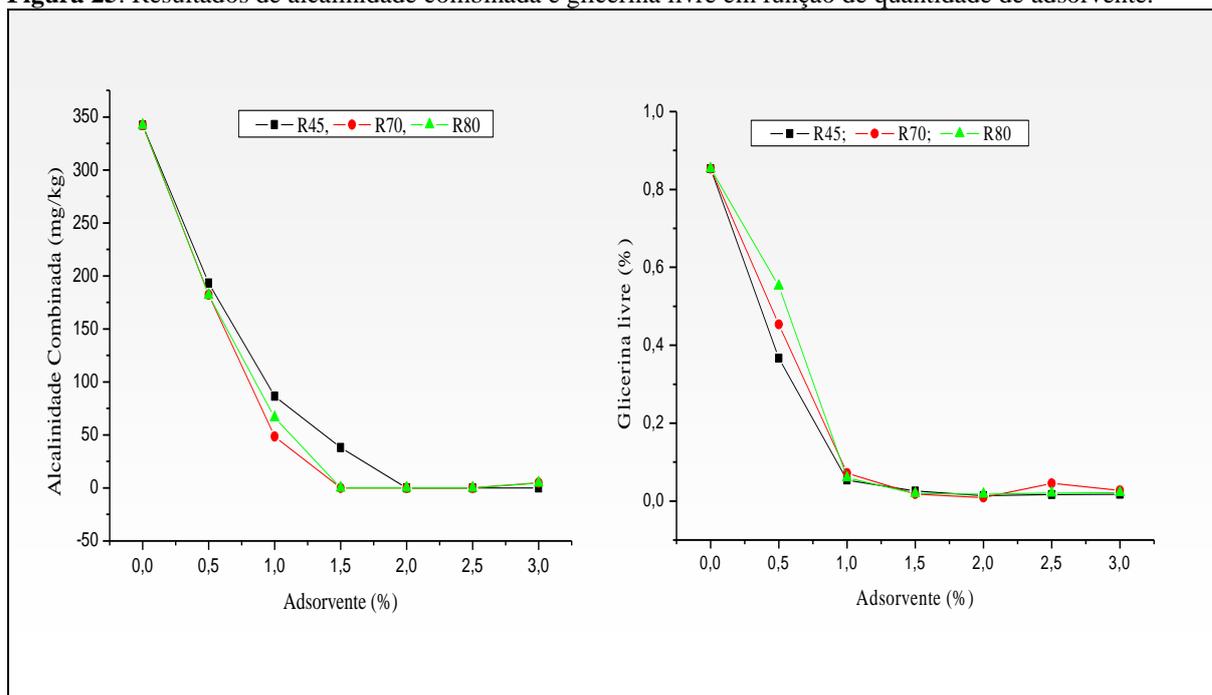
Desta feita, estudou-se o efeito da utilização da quantidade mínima de adsorvente para remover o sabão e simultaneamente a glicerina livre remanescente na fase éster em função das condições operacionais do processo de adsorção, mantendo constantes os parâmetros: tempo (30 min), temperatura (30° C) e agitação (300 rpm).

Na Figura 25 é apresentado o gráfico de glicerina livre e alcalinidade combinada do biodiesel do OGR. Nota-se que todos os adsorventes utilizados foram eficientes na remoção do teor de sabão e glicerina livre, sendo observada uma redução acentuada na concentração de 1,5 a 3% de adsorventes.

Verifica-se que em relação ao adsorvente R45 houve menor redução de glicerina livre (97,1%) em comparação aos adsorventes R70 (97,9%) e R80 (97,7%) na concentração

de 1,5%, com média de glicerina livre de 0,025%, valor que ultrapassa o limite máximo exigido pela legislação. Nesta mesma concentração de adsorventes, observa-se que houve uma redução total de teor de sabão de potássio no biodiesel com o uso dos adsorventes R70 e R80, mas, no entanto, o adsorvente R45 reduziu apenas 88,9% de sabão (38,0 mg/kg) na mesma concentração.

Figura 25. Resultados de alcalinidade combinada e glicerina livre em função de quantidade de adsorvente.



Fonte: Autor (2014).

A ausência dos metais no biodiesel é desejável, principalmente os de sódio e potássio, pois estes podem formar sólidos abrasivos ou sabões metálicos e provocar um efeito abrasivo ou entupir os filtros ou os injetores dos veículos que utilizarem biodieseis com elevado teor destes compostos químicos (REI, 2007).

4.7.2 Resultados de alcalinidade combinada e glicerina livre em função do tempo de contato do adsorvente com o biodiesel

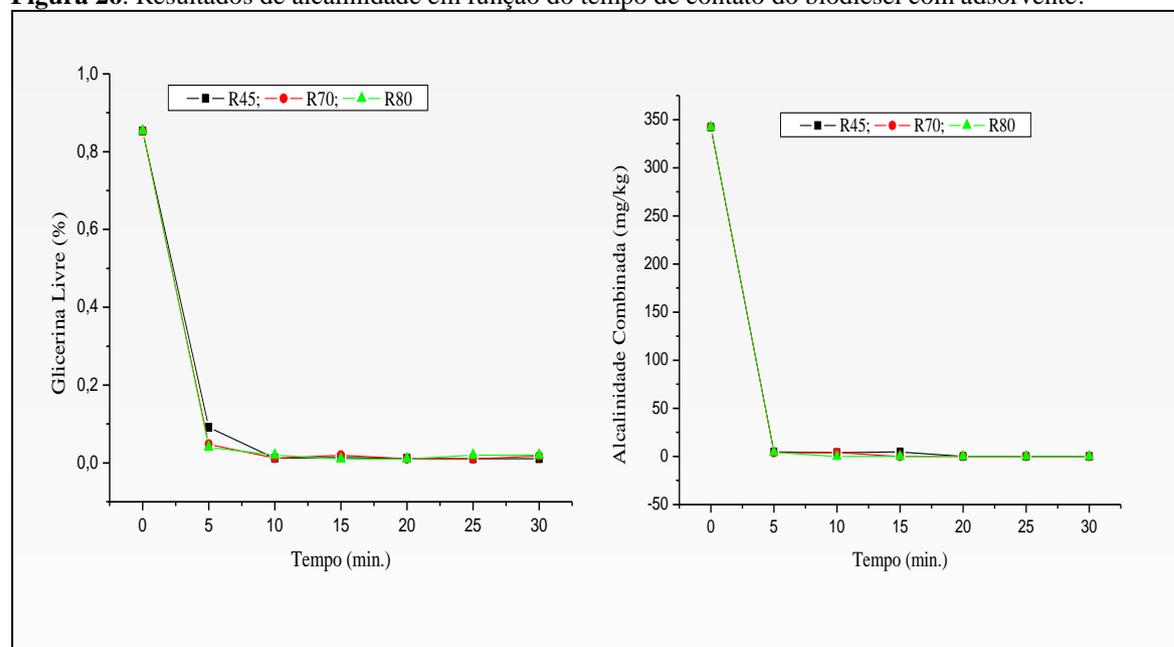
A Tabela 19 e a Figura 26 descrevem o efeito da variação do tempo de contato dos adsorventes sorbsil com o biodiesel de óleo e gordura residual (bioOGR), tendo sido mantido constante os parâmetros de processo em 2% (m/v) de adsorvente, 30° C de temperatura e agitação mecânica de 300 rpm.

Tabela 19. Resultados de alcalinidade combinada e glicerina livre em função da variação do tempo de contato do adsorvente com o biodiesel.

Tempo (min)	Glicerina livre (%)			Alcalinidade combinada (mg/kg)		
	R45	R70	R80	R45	R70	R80
0	0,853±0,0007	0,853±0,0007	0,853±0,0007	342,1± 0,145	342,1± 0,145	342,1±0,145
5	0,011±0,0004	0,018±0,0007	0,023±0,0008	4,80±0,231	4,043±0,211	4,12±0,216
10	0,012±0,0008	0,012±0,0006	0,020±0,0007	4,00±0,00	4,03±0,00	0,0
15	0,014±0,0004	0,020±0,0007	0,010±0,0005	4,60±0,00	0,0	0,0
20	0,011±0,0004	0,011±0,0009	0,010±0,0007	0,0	0,0	0,0
25	0,011±0,0006	0,010±0,0005	0,020±0,0008	0,0	0,0	0,0
30	0,011±0,0009	0,018±0,007	0,020±0,0008	0,0	0,0	0,0

Fonte: Autor (2014).

Figura 26. Resultados de alcalinidade em função do tempo de contato do biodiesel com adsorvente.



Fonte: Autor (2014).

Nota-se que o tempo máximo de contato dos adsorventes para uma redução expressiva do sabão no bioOGR é de 5 minutos, tendo sido obtida uma eficiência de aproximadamente de 99% de eliminação do sabão com todos os adsorventes, independentemente das características físico-químicas.

Sobre o teor de glicerina livre, verificou-se que o tempo de 5 minutos também se aplica a este contaminante nas mesmas condições observadas para eliminação do sabão no biodiesel e isso atendendo as exigências da ANP. Nestas condições observou-se que somente o adsorvente R80 apresentou à média de glicerina livre de 0,023% ligeiramente superior a quantidade máxima de glicerina remanescente no biodiesel estabelecido pela legislação da ANP, que é de 0,020%.

4.7.3 Resultados de alcalinidade combinada e glicerina livre em função da temperatura de adsorção

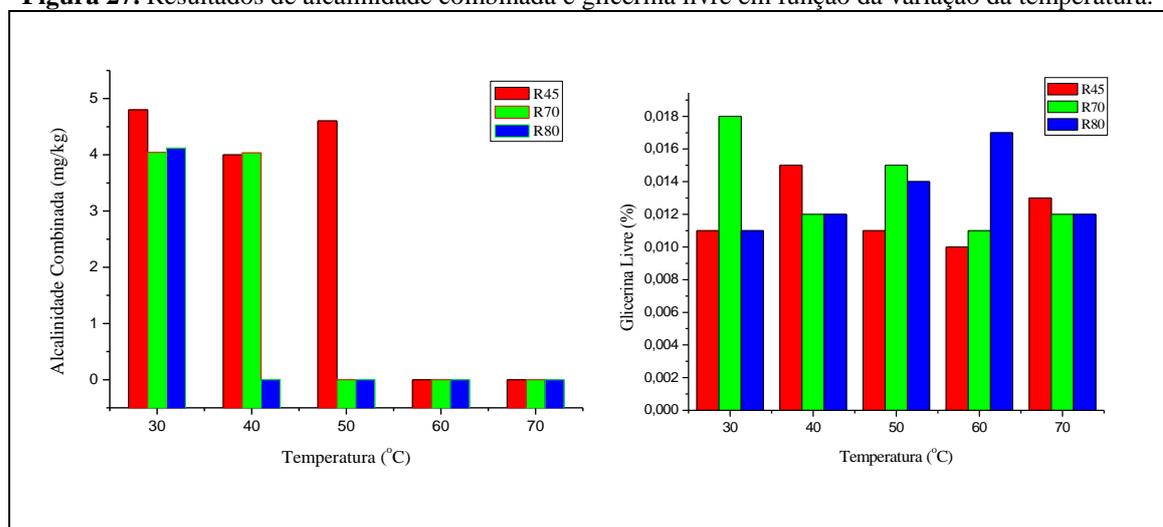
A Tabela 20 e Figura 27 apresentam o teor de glicerina livre e sabão do biodiesel de OGR em função da variação da temperatura do processo de adsorção, tendo sido mantidos constantes os parâmetros: tempo de contato (30 min.), agitação mecânica (300 rpm) e a quantidade de adsorvente (2% m/v).

Tabela 20. Resultados de alcalinidade combinada e glicerina livre em função da variação da temperatura do processo de adsorção com o biodiesel.

Temperatura (°C)	Glicerina livre (%)			Alcalinidade combinada (mg/kg)		
	R45	R70	R80	R45	R70	R80
30	0,011±0,0008	0,018±0,0007	0,011±0,0007	4,80±0,006	4,04±0,003	4,12±0,007
40	0,015±0,0007	0,012±0,0007	0,012±0,0006	4,01±0,005	4,04±0,005	0,0
50	0,011±0,0008	0,012±0,0005	0,014±0,0006	4,60±0,00	0,0	0,0
60	0,010±0,0005	0,011±0,0005	0,017±0,0007	0,0	0,0	0,0
70	0,013±0,0007	0,010±0,0007	0,012±0,0005	0,0	0,0	0,0

Fonte: Autor (2014).

Figura 27. Resultados de alcalinidade combinada e glicerina livre em função da variação da temperatura.



Fonte: Autor (2014).

Percebe-se que a temperatura não apresenta influência significativa no processo de adsorção, isto é, não houve mudanças no perfil de redução do sabão no biodiesel em função do aumento da temperatura. Os valores médios do teor de sabão encontrado para todos os adsorventes pesquisados estão abaixo do limite máximo estabelecido pela legislação, em relação ao teor de potássio e sódio, que é de 5 mg/kg.

Em relação à glicerina livre, percebe-se que houve uma redução bastante expressiva para valores abaixo do nível permitido para atender a legislação, mas não se verifica nenhuma relação entre o aumento da temperatura do processo de adsorção com a diminuição do teor de glicerina livre no biodiesel. Entretanto, é vantajoso trabalhar a temperatura ambiente (30° C), reduzindo, desta forma, o gasto com energia.

Vale a pena lembrar que a possibilidade de purificar o biodiesel em temperatura ambiente representa uma vantagem expressiva em termos de redução do custo de processo, já que no processo de lavagem convencional com água nas indústrias, no caso de não se optar por adicionar ácido inorgânico para neutralizar o sabão formado durante a reação de transesterificação alcalina e presente na fase éster após a etapa de decantação, recomenda-se na literatura o uso de água aquecida (temperatura variável) para quebrar a emulsão durante a lavagem da fase éster e desta forma, reduzindo as perdas devido à formação de sabão.

O efeito redutivo do teor de sabão no biodiesel de óleo e gordura residual (bioOGR) purificado com os adsorventes foi constatado pela coloração apresentada nas amostras de bioOGR purificado, bioOGR não purificado, em comparação com as amostras de óleo vegetal refinado após ter sido adicionado o solvente (acetona) e o agente indicador de análise (azul de bromofenol). No caso de biodiesel bruto não purificado com adsorvente observou-se que este apresentou a coloração azul escuro e em relação aos biodieseis purificados com os adsorventes, estes apresentaram coloração amarela. Comparando as amostras de biodiesel de OGR pesquisado com o de óleo refinado comestível de soja, girassol, milho e canola adquirido no comércio, utilizado na análise, observou-se que os biodieseis purificados apresentaram a mesma coloração com que os óleos vegetais refinados se apresentam.

4.8 Resultados das características físico-químicas do biodiesel de óleo e gordura residual purificado com água e adsorventes sorbsil

Para garantir a qualidade do biodiesel é necessário estabelecer padrões de qualidade, objetivando fixar teores limites dos contaminantes que não venham a prejudicar a qualidade das emissões da queima, bem como o desempenho, a integridade do motor e a segurança no transporte e manuseio (LÔBO *et al.*, 2009). Assim, a qualidade do biodiesel final é de extrema importância para assegurar e garantir a continuidade do programa de

produção e uso do biodiesel no Brasil. É uma ferramenta indispensável para garantir a confiança entre produtor, distribuidores e os consumidores.

Para Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT, 2006; CERQUEIRA, 2006), a qualidade é o conjunto de atributos e características de uma entidade ou produto que determinam a sua aptidão para satisfazer necessidades e expectativas da sociedade, e, por outro lado, a qualidade é o grau pelo qual um conjunto de características inerentes satisfaz a requisitos.

A qualidade do biodiesel está associada ao perfeito cumprimento das especificações técnicas deste produto. Para o caso do Biodiesel no Brasil, este deverá cumprir a Resolução nº 14, de 11 de maio de 2012 da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Combustível (ANP), aplicável para biodiesel de qualquer matéria prima destinada para o funcionamento dos motores automotivos ciclo diesel.

Para controlar os parâmetros físico-químicos do biodiesel, é de fundamental importância controlar os parâmetros das matérias-primas, processos de produção e purificação do biodiesel. Tanto o metanol como o hidróxido de sódio, potássio, metóxido de sódio, entre outros, são entregues com um elevado grau de pureza e as suas características não apresentam grandes oscilações ou variações. O mesmo já não acontece com o óleo. A falta de controle das matérias-primas, não só poderá traduzir-se num produto final fora das especificações, bem como a obstrução de toda a linha de produção e conseqüente limpeza e reparação da mesma (REI, 2007).

A Tabela 21 apresenta os valores médios obtidas em triplicata das características físico-químicas do bioOGR purificado pelo método de lavagem com água e com os adsorventes sorbsil. Verifica-se que os parâmetros alcalinidade (livre e combinada) e glicerina livre são todos nulos, pois o tratamento empregado foi efetivo na eliminação de tais contaminantes (impurezas) remanescentes da etapa de decantação da fase éster e fase glicerina.

Os índices de acidez dos bioOGRs estão todos abaixo do máximo recomendado para fins de comercialização do biodiesel no Brasil, menor que 0,5 mg KOH/g, sendo o bioOGR tratado com a água o que apresentou menor valor médio de acidez (0,107 mg KOH/g) se comparado aos valores obtidos com os adsorventes sorbsil. A diferença de acidez apresentada por ambos os processos de purificação dos bioOGR's pode ser atribuída ao carácter ácido dos adsorventes que, em contato com o biodiesel, tenha transferido esta

característica, mas, no entanto, ainda dentro dos limites permissíveis para qualidade do biodiesel. Ainda que os adsorventes tenham conferido ao biodiesel uma ligeira acidez, o índice de acidez obtido está muito a abaixo do máximo permissível para garantir a qualidade do biodiesel no Brasil.

O monitoramento da acidez no biodiesel é de grande importância durante a estocagem, na qual a alteração dos valores neste período pode significar a presença de água. Uma acidez elevada pode ter um efeito de solvente forte nas borrachas e tubos, provocando a ruptura dos mesmos; também poderá levar à formação de depósitos, provocando o entupimento do filtro do combustível ou a diminuição da pressão e corrosão de diferentes partes metálicas (REI, 2007; PREDOJEVIC', 2008 e LÔBO *et al.*, 2009).

A glicerina combinada (GC) constitui a parcela dos glicerídeos (mono, di e triglicerídeo) não reagidos durante a reação de transesterificação alcalina e nota-se que não houve diferenças significativas em relação aos dois processos de purificação adotados. Os valores médios apresentados estão todos abaixo do máximo exigido pela ANP, que é de 0,23%, correspondente diminuição do teor de glicerina livre (0,02%) do parâmetro glicerina total. Dependendo da concentração em que podem estar presentes no biodiesel, os glicerídeos não reagidos podem aumentar a viscosidade do combustível e, conseqüentemente, reduzir a eficiência da combustão, provocando entupimento do filtro de combustível e formação de depósitos em partes do motor como pistões, válvulas e bicos injetores (LÔBO *et al.*, 2009). A presença de glicerina (livre e combinada) no biodiesel pode causar entupimento de bombas e filtros; entupimento dos injetores, permitindo que a combustão não se dê nas condições ideais, formando-se coque dentro do motor (REI, 2007).

Os parâmetros viscosidade cinemática e massa específica dos bioOGRs estão todos dentro da faixa préestabelecida pela ANP (850 a 900 kg/m³), atendendo, desta forma, as exigências da norma. Ambos os parâmetros dependem fortemente da extensão da reação de transesterificação, pois quanto maior a conversão dos glicerídeos (mono, di e triglicerídeos) em metil éster de ácidos graxos menor será a viscosidade cinemática e massa específica, respectivamente.

Em relação à viscosidade, um valor elevado causa um aumento da pressão máxima de entrada do combustível, provoca a diminuição do débito de combustível, pulverização incorreta nos injetores e conseqüentemente provoca uma incorreta combustão na câmara de combustão e um desgaste elevado do corpo da bomba injetora, podendo a mesma ser danificada (REI, 2007).

Tabela 21. Resultados de características físico-químicas do biodiesel de óleo e gordura residual.

Ensaio	Parâmetro	Unidade	Purificação			
			H ₂ O	R45	R70	R80
1	IA	mg KOH/g	0,127 ± 0,01	0,123 ± 0,01	0,120 ± 0,01	0,123 ± 0,01
2	AL	mg/kg	0,0	0,0	0,0	0,0
3	AC	mg/kg	0,0	0,0	0,0	0,0
4	GL	%	0,012 ± 0,0	0,015 ± 0,0	0,011 ± 0,0	0,011 ± 0,0
5	GC	%	0,171 ± 0,01	0,190 ± 0,0	0,174 ± 0,01	0,173 ± 0,02
6	ME	kg/m ³	882,2 ± 0,0	882,4 ± 0,03	882,2 ± 0,0	882,2 ± 0,11
7	VC	mm ² /s	4,51 ± 0,0	4,52 ± 0,0	4,54 ± 0,0	4,51 ± 0,01
8	U	mg/kg	289,4 ± 2,34	198,4 ± 3,21	217,9 ± 0,01	211,6 ± 2,22
9	EO	H	3,54 ± 0,26	3,08 ± 0,32	3,42 ± 0,77	3,79 ± 0,54
10	II	g I ₂ /100 g	87,5 ± 1,13	81,0 ± 2,01	82,3 ± 0,19	79,8 ± 0,32
11	IP	meq/kg	23,5 ± 0,06	13,9 ± 1,17	15,2 ± 0,0	13,7 ± 1,01
12	IR	----	1,4755	1,468	1,468	1,468
13	PF	°C	179,5 ± 0,30	179,0 ± 0,55	176,3 ± 0,0	178,0 ± 0,0
14	IS	mg KOH/g	176,0 ± 2,05	173,1 ± 0,69	176,1 ± 0,01	173,5 ± 0,70

IA – índice de acidez, AL – alcalinidade livre, AC – alcalinidade combinada, GL – glicerina livre, GC – glicerina combinada, VC – viscosidade cinemática, IP – índice de peróxido, VC – viscosidade cinemática, ME – massa específica, IS – índice de saponificação, IR – índice de refração, II – índice de iodo, EO – estabilidade oxidativa, PF – ponto de fulgor, U – umidade.

Fonte: Autor (2014).

Os teores de água, quantificados como umidade (289,8±2,34; 198,4±3,21; 217,9±0,01 e 211,6±2,22 mg/kg), são inferiores ao limite máximo permissível (380 mg/kg) pela ANP, em todos os biodieseis, independentemente do tipo do processo de purificação adotado. A lavagem com água apresentou maior teor de água (289,4±2,34 mg/kg) em comparação aos adsorventes sorbsil. Vale ressaltar que a lavagem do biodiesel bruto com água confere ao biodiesel purificado um acréscimo no teor de água, exigindo, assim, a aplicação do processo de desumidificação (aquecimento) para eliminar a água remanescente.

A utilização dos adsorventes sorbsil mostrou-se vantajosa tecnicamente em comparação à lavagem convencional com água, por reduzir, em média, 21,7% do teor de água inicialmente presente no biodiesel bruto. Também apresenta a vantagem de não produzir grandes volumes de resíduo sólido, no caso desta pesquisa 2 a 2,5% (m/v) em relação ao volume do biodiesel e/ou óleo neutralizado, em comparação a lavagem com água, que em média produz em torno de 30% de efluente líquido para cada batelada do biodiesel bruto a purificar. A presença de água no biodiesel pode acarretar problemas de: redução do desempenho do motor, aumento do consumo do combustível, provoca a oxidação dos

componentes metálicos e desgaste prematuro da bomba injetora e permite o aparecimento de bactérias, que vivem no meio aquoso e que se alimentam de combustível (REI, 2007).

O índice de iodo é a medida do grau de insaturação do óleo e gordura. O número de insaturações não tem apenas efeito nos valores de densidade e de viscosidade dos biodieseis, mas também é de grande importância na estabilidade oxidativa dos biodieseis (LÔBO *et al.*, 2009). Elevados valores de índice de iodo na combustão do biodiesel levam à formação de polímeros. Polímeros esses que formam uma camada de resina nas diferentes partes do motor e bombas. A polimerização ocorre principalmente após um período de carga máxima do motor, seguida de uma paragem prolongada. A insaturação do biodiesel é responsável pela maior emissão de óxido de nitrogênio (NO_x) nos gases de combustão (REI, 2007).

Sobre o ponto de fulgor dos biodieseis, observou-se que todos apresentaram este parâmetro acima do mínimo requerido pela ANP, que é de 100° C. Lembrando que para biodieseis que apresentarem este parâmetro acima de 130° C, a resolução nº 14 da ANP dispensa a quantificação de metanol e/ou etanol no biodiesel. O ponto de fulgor está intimamente relacionado com o aspecto de segurança no armazenamento, transporte e manuseio do combustível. O ponto de fulgor é a temperatura mínima onde é observada a liberação de vapores de um líquido, em quantidade suficiente para formar uma mistura inflamável com o ar. Para o biodiesel, os valores de ponto de fulgor são, consideravelmente, mais elevados que os valores encontrados para o diesel mineral. Para o biodiesel puro o valor do ponto de fulgor encontra-se próximo aos 170 °C, porém, mínimas quantidades de álcool adicionadas ao biodiesel ocasionam um decréscimo bastante significativo neste valor (LÔBO *et al.*, 2009).

A estabilidade oxidativa do biodiesel está diretamente relacionada com o grau de insaturação dos ácidos graxos que compõem os glicerídeos das oleaginosas utilizadas na produção do biodiesel. Também a posição da dupla ligação na cadeia carbônica influencia este parâmetro. Quanto maior o número de insaturações, mais susceptível está a molécula à degradação tanto térmica quanto oxidativa, formando produtos insolúveis que ocasionam problemas de formação de depósitos e entupimento do sistema de injeção de combustível do motor. Antioxidantes naturais dos óleos vegetais promovem uma maior estabilidade à oxidação (LÔBO *et al.*, 2009). Todos os biodieseis produzidos apresentaram este parâmetro abaixo do valor mínimo exigido pela ANP, que é de 6 h.

A baixa estabilidade oxidativa dos biodieseis pode ser explicada pelo fato da matéria primeira (OGR's) utilizada na produção do biodiesel ser um resíduo proveniente do processo de fritura, em que este foi submetido a diversas condições de exposição a fatores que contribuem para a deterioração do óleo e gordura comestível. A alta temperatura e a exposição ao ar são fatores importantes que afetam a estabilidade do biodiesel, contudo, esta é significativamente afetada quando estes dois fatores estão presentes ao mesmo tempo. A presença de água no biodiesel pode também promover a oxidação (oxidação hidrolítica), no entanto, em menor extensão (LÔBO *et al.*, 2009).

4.9 Resultados das características físico-químicas do biodiesel de óleos vegetais refinados usados na fritura da batata e purificados com o adsorvente sorbsil R70

A Tabela 22 apresenta as características físico-químicas dos biodieseis produzidos com os óleos vegetais refinados comestíveis de girassol, milho e soja e seus respectivos óleos residuais utilizados na fritura da batata. Verifica-se que os biodieseis oriundos dos óleos virgens (sem fritura) apresentam características próprias tanto quanto os biodieseis dos seus óleos residuais.

Conforme já mencionado nos capítulos anteriores, a principal motivação para o abandono do uso do óleo e gordura animal e vegetal *in natura* como combustível para abastecer o motor ciclo diesel, tanto automotivo quanto estacionário reside na alta viscosidade cinemática apresentada por estes e, conseqüentemente nos problemas que acarretam ao funcionamento do motor. Em relação a este parâmetro, percebe-se que os biodieseis das oleaginosas testadas apresentam esta característica aceitável perante a legislação brasileira que regulamenta a comercialização do biodiesel, para ambos os biodieseis de cada óleo, isto é, os óleos virgem e residual não apresentam diferenças expressivas neste aspecto.

No que se refere às impurezas oriundas da reação de transesterificação alcalina, isto é, glicerina livre e teor de sabão, comprovou-se que o processo de adsorção com o adsorvente sorbsil R70 foi eficiente quanto à remoção de tais impurezas, uma vez que os resultados obtidos atendem à legislação que estabelece uma tolerância máxima de 0,02% para glicerina livre e 5 mg/kg para sódio e potássio no biodiesel puro.

Em relação à viscosidade dos óleos que originaram os biodieseis, observa-se na Figura 28, barra azul hachurada, que estes apresentam este parâmetro bem acima do limite superior estabelecido para combustíveis destinados para alimentar o motor ciclo diesel, que é

de 6 mm²/s, tendo sido encontrados valores médios de 36,9; 34,3 e 32,9 mm²/s para os óleos novos de girassol, milho e soja, respectivamente. Já para os óleos residuais coletados após a fritura da batata usando os óleos similares aos óleos novos, isto é, óleo da mesma marca, verifica-se que a diferença é mínima se comparados aos óleos novos, tendo sido encontrados os valores médios de 37,3; 34,8 e 32,7 mm²/s para os OGR's de girassol, milho e soja, respectivamente, também acima do limite superior.

Tabela 22. Resultados de características físico-químicas de biodieseis dos óleos usados na fritura da batata.

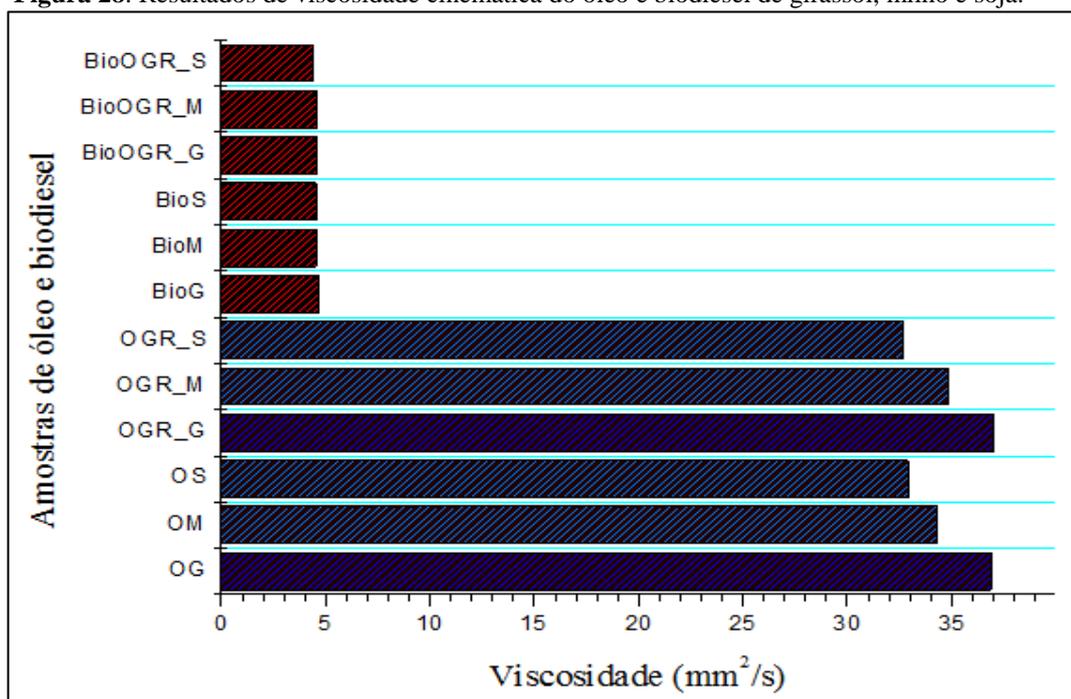
Parâmetro	Unidade	Biodieseis					
		BioS	BioOGR_S	BioM	BioOGR_M	BioG	BioOGR_G
IA	mg KOH/g	0,056±0,011	0,055±0,032	0,055±0,021	0,054±0,011	0,056±0,015	0,054±0,021
ME	kg/m ³	882,6±0,0011	882,3±0,0230	885,5±0,117	885,4±0,00	884,2±0,09	884,0±0,00
VC	mm ² /s	4,54±0,032	4,38±0,045	4,55±0,000	4,57±0,055	4,63±0,050	4,60±0,061
IP	meq/kg	1,30±0,03	9,34±0,00	0,70±0,00	13,5±0,09	1,67±0,08	27,2±0,00
II	g I ₂ /100g	127,8±0,019	107,3±0,009	134,1±0,071	134,1±0,002	133,9±0,002	89,9±0,144
GL	%	0,084±0,006	0,011±0,011	0,012±0,001	0,010±0,00	0,0±0,00	0,0±0,00
GC	%	0,15±0,017	0,11±0,020	0,15±0,00	0,17±0,00	0,15±0,00	0,17±0,00
SK	mg K/g	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
U	mg/kg	231±1,99	209,3±2,87	159,6±0,088	183,7±0,0198	149,9±0,0220	199,5±0,0300
IS	mg KOH/g	185,7±0,038	190,1±0,043	192,7±0,033	195,3±0,029	183,5±0,032	182,7±0,011
EO	H	2,45±0,04	1,89±0,018	5,16±0,00	2,70±0,011	1,72±0,00	0,06±0,00
IR	---	1,4670	1,4670	1,4670	1,4670	1,4665	1,4665
PF	°C	182,7±0,11	182,5±0,00	183,1±0,016	183,1±0,022	180,3±0,066	180,3±0,055

IA – índice de acidez, ME – massa específica, VC – viscosidade cinemática, IP – índice de peróxido, II – índice de iodo, GL – glicerina livre, GC – glicerina combinada, SK – sabão de potássio, U – umidade, IS – índice de saponificação, EO – estabilidade oxidativa, IR – índice de refração, PF – ponto de fulgor; BioOGR_S - biodiesel de óleo e gordura residual de soja, BioOGR_M – biodiesel de óleo e gordura residual de milho; BioOGR_G – biodiesel de óleo e gordura residual de girassol; BioS – biodiesel de óleo de soja, BioM – biodiesel de óleo de milho; BioG – biodiesel de óleo de girassol; OS – óleo de soja; OM – óleo de milho; OG – óleo de girassol.

Fonte: Autor (2014).

Comparando as viscosidades dos biodieseis dos óleos novos e residuais, barra vermelha hachurada, ainda na Figura 28, nota-se que não existe uma grande diferença entre eles, mas em relação aos óleos que os originaram, tanto novo quanto residual, percebe-se que a viscosidade reduziu drasticamente, ficando, assim, dentro da faixa estabelecida pela legislação (3 a 6 mm²/s). A baixa viscosidade observada nos biodieseis das oleaginosas pesquisadas é atribuída à retirada do glicerol ocorrida durante a reação de transesterificação alcalina entre o óleo e o metanol nas condições reacionais definidas no capítulo anterior.

Figura 28. Resultados de viscosidade cinemática do óleo e biodiesel de girassol, milho e soja.



BioOGR_S - biodiesel de óleo e gordura residual de soja, *BioOGR_M* - biodiesel de óleo e gordura residual de milho; *BioOGR_G* - biodiesel de óleo e gordura residual de girassol; *BioS* - biodiesel de óleo de soja, *BioM* - biodiesel de óleo de milho; *BioG* - biodiesel de óleo de girassol; *OS* - óleo de soja; *OM* - óleo de milho; *OG* - óleo de girassol; mm²/s - milímetros quadro por segundo.

Fonte: Autor (2014).

O ponto de fulgor indica a temperatura mínima na qual o combustível entra em combustão instantânea, em determinada condição de análise na presença de chama. Portanto, os valores médios de ponto de fulgor observados para todos os biodieseis estão acima do limite mínimo exigido pela lei, que é de 100° C, tendo sido observados valores superiores a 180 ° C para todos os biodieseis, independentemente do óleo ser novo e/ou residual. Em relação ao aspecto de segurança na armazenagem, manuseio e transporte do biodiesel, os valores do ponto de fulgor aqui apresentados garantem maior confiabilidade neste aspecto em comparação ao óleo diesel mineral, que apresenta normalmente valores inferiores a 100 ° C.

Várias pesquisas foram desenvolvidas nas duas últimas décadas, com matérias primas oleaginosas (animal e vegetal) para produção do biodiesel destinado para abastecer motor ciclo diesel e entre eles os trabalhos de Amini-Niakie e Ghazanfari (2013), que utilizaram o óleo de girassol na produção do biodiesel nas condições ótimas de reação de 51,7° C, tempo de 65,5 minutos, catalisador (KOH) 1% m/m e razão molar MeOH:óleo de 5,5:1. Os autores obtiveram o rendimento reacional de 83,4%, com os parâmetros referentes às características físico-químicas do biodiesel final como: viscosidade cinemática de 4,3

mm²/s, massa específica de 880,0 kg/m³ e ponto de fulgor de 175° C similares aos encontrados neste trabalho.

Lin *et al.* (2010) obtiveram o biodiesel de óleo e gordura residual com as características físico-químicas viscosidade cinemática de 4,31 mm²/s, massa específica de 880,0 kg/m³ a 15° C, ponto de fulgor de 169° C, glicerina total de 0,037%, entre outros. As características do biodiesel atendem as exigências legais e corroboram os resultados obtidos nesta pesquisa, com as devidas diferenças, mas que, no entanto, podem ser atribuídas às próprias características do óleo e gordura, às condições reacionais, e condições de análise empreendidas.

É importante frisar que os óleos residuais empregados na fritura das batatas não foram submetidos a nenhum processo de tratamento antes de serem usados na produção de biodiesel por reação de transesterificação alcalina. Os valores de índice de acidez dos óleos novos (sem fritura) e seus respectivos óleos residuais (última fritura) não diferem sendo observada a média de 0,277 mg KOH/g e a umidade dos óleos novos e residuais apresentaram oscilação, mas, no entanto, os valores médios ficaram abaixo de 400 mg/kg, o que permitiu o uso direto destas matérias primas na reação de transesterificação sem a necessidade de qualquer tratamento prévio dos OGRs.

A qualidade do biodiesel final obtida pela metodologia adotada nesta pesquisa demonstra a importância de se estruturar uma cadeia de logística reversa para destinar estes resíduos às unidades produtoras de biodiesel instaladas no Estado do Ceará, contribuindo, assim, para a redução de impactos ambientais decorrentes do descarte inadequado deste resíduo.

4.10 Resultados da composição química dos ácidos graxos do óleo e gordura residual coletado no bairro Planalto Pici

A Tabela 23 apresenta a composição média de ácidos graxos do óleo e gordura residual (OGR) coletados no bairro Planalto Pici e utilizados na produção de biodiesel (bioOGR). O bioOGR bruto foi submetido à lavagem com água destilada e adsorventes (R45 e R70). Verifica-se que os biodieseis do OGR (bioOGRs) purificados tanto com água quanto com adsorventes apresentam majoritariamente na sua composição ácidos graxos poliinsaturados com média de 51,1±1,28 %, sendo o ácido linoléico o de maior contribuição (45,0; 47,4 e 46,3% para os bioOGR's purificados com H₂O, R45 e R75, respectivamente), seguido de ácidos graxos

monoinsaturados com média de $24,9 \pm 1,10\%$, sendo o ácido oléico o de maior contribuição (20,9; 19,2 e 20,4% para os bioOGR's purificados com H₂O, R45 e R75, respectivamente) e finalmente os ácidos graxos saturados com média de $23,6 \pm 0,82\%$, com presença de ácido palmítico e ácido esteárico em maior concentração, com média de $14,5 \pm 0,55$ e $7,76 \pm 0,26\%$, respectivamente.

Tabela 23. Resultados da composição de ácidos graxos de óleo e gordura coletado no bairro Planalto Pici.

Ácidos graxos	Nº carbono	Porcentagem de ácidos graxos de OGR purificados com		
		H ₂ O	R45	R70
Saturados	C12:0 (Laurico)	0,2	0,21	0,2
	C14:0 (Miristic0)	0,5	0,92	0,49
	C16:0 (Palmitico)	15,1	14,5	14,7
	C18:0 (Estearico)	8,01	7,79	7,49
	C20:0 (Araquidico)	0,24	0,22	0,23
	C22:0 (Behenico)	0,2	0,2	0,18
	C24:0 (Lignoceric)	0,16	0,17	0,19
Monoinsaturados	C14:1 (Miristoleico)	1,11	1,19	1,11
	C16:1 (Palmitoleico)	2,96	2,52	2,89
	C18:1n9c (Oleico)	20,9	19,2	20,4
	C20:1n9 (cis-11-Eicosenoico)	0,46	0,38	0,41
	C22:1n9 (Erúico)	0,17	0,17	0,17
	C24:1n9 (Nervonico)	0,25	0,25	0,25
Poliinsaturados	C18:2n6c (Linoleico)	45	47,4	46,3
	C18:3n6 (γ-Linolênico)	0,87	0,82	0,68
	C18:3n3 (α-Linolênico)	3,32	3,57	3,79
	C20:2 (cis-11-14-Eicosadienoico)	0,2	0,12	0,13
	C20:3n6 (cis-8,11,14-Eicosatrienoico)	0,07	0,1	0,11
	C20:3n3 (cis-11,14,17-Eicosatrienoico)	0,13	0,14	0,16
	C20:5n3 (cis-5,8,11,14,17-Eicosapentaenoico)	0,06	0,08	0,07
C22:2 (cis-13,16-Docosadienoico)	0,07	0,03	0,03	
Subtotal	Saturados	24,44	23,6	22,8
	Insaturados	75,6	76,0	76,5
Total		100	100,0	100,0

C1 a C22 – número de carbono, H₂O – água, R45 e R70 – adsorventes sorbsil.

Fonte: Autor (2014).

Observa-se que entre os ácidos graxos poliinsaturados presentes nos bioOGR's encontra-se o ácido linolênico, que é um ácido essencial (ômega 3), com média de $4,35 \pm 0,33\%$. A presença do ômega 3 (C18:3_αn3, alfa-linolênico e C18:3_γn6, gama-linolênico) no OGR coletado confirma o uso de óleo vegetal de diversas oleaginosas, como óleo de algodão (0,1 a 2,1%), canola (5 a 13%), milho (< 2%), girassol (< 0,3%) e soja (4 a 11%) e gordura de peixes,

que contêm este componente químico entre outros ácidos presentes na sua composição e que não são produzidos pelo corpo humano (LAWSON, 1994; MORETTO e FETT, 1998; SAGUY e DANA, 2003; ANVISA, 2005).

Predojevic´ (2008) encontrou vários tipos de ácidos graxos nos três óleos e gorduras residuais de fritura utilizados por ele na produção do biodiesel, sendo adotados três métodos distintos de purificação do biodiesel, empregando sílica gel em coluna de leito fixo (3g, 2 cm diâmetro interno por 2 cm de altura do leito), 7 lavagem com 50 cm³ de solução aquosa de ácido fosfórico (5%, m/m) e 10 lavagem com água destilada (50° C) até alcançar o pH neutro do efluente aquoso. O pesquisador obteve para cada bioOGR a média de ácidos graxos saturados do OGR1 (38,9; 20,4 e 39,3%); OGR2 (39,3 20,0; 44,1%) e OGR3 (44,1; 19,7 e 43,1%) para os métodos de purificação com sílica gel, 5% de H₃PO₄ e H₂O_50° C, respectivamente. A média dos ácidos insaturados foi de 61,07; 79,57; 60,67% para OGR1, 60,67; 80,05 e 55,95 para OGR2 e 55,95; 80,28 e 56,88% para OGR3, purificados com sílica gel, 5% de H₃PO₄ e H₂O aquecida a 50° C, respectivamente, nas mesmas condições de purificação.

Em relação à composição química, dos ácidos graxos de OGRs pesquisados, Predojevic´ (2008) observou que os ácidos em maior presença são: ácido palmítico – C16:0 (OGR1 - 30,7/ 10,3/ 36,4%; OGR2 – 30,7/10,2/34,0% e OGR3 – 30,8/10,3/33,5%), ácido oléico – C18:1 (OGR1 – 40,5/28,3/42,5%; OGR2 – 40,4/28,2/39,2% e OGR3 – 40,3/28,6/39,7%) e ácido linoléico – C18:1(OGR1 – 19,1/49,0/16,5; OGR2 – 19,0/49,6/15,0% e OGR3 – 19,1/49,5/15,5%) tratados com sílica gel, 5% de H₃PO₄ e H₂O_50° C, respectivamente.

4.11 Resultados das características físico-químicas de biodieseis e diesel fóssil

Estão representados na Tabela 24 os valores médios das características físico-químicas dos biodieseis de várias oleaginosas purificados com adsorvente R70 obtidos da reação de transesterificação alcalina. Nota-se uma redução significativa na viscosidade de todas as matérias primas utilizada se comparado a dos óleos e gorduras aplicados na produção de biodiesel. Por exemplo, houve a redução de mais de 95% de viscosidade do óleo de mamona ($246,9 \pm 0,32$ mm²/s) para o $13,7 \pm 0,23$ mm²/s do biodiesel de mamona, mas ainda não é suficiente para atender a legislação de qualidade do biodiesel estabelecida pela ANP, o que motivou a formulação de mistura (blends) deste biodiesel com biodiesel de óleo e gordura

residual de fritura por este último não se adequar no que se refere ao parâmetro estabilidade oxidativa.

Tabela 24. Resultados de características físico-químicas de biodieseis e óleo diesel fóssil.

Biodiesel	Parâmetros físico-químicos				
	VC 40°C (mm ² /s)	ME 20°C (kg/m ³)	U (mg/L)	EO 110° C (h)	PF (° C)
Mamona	13,7 ± 0,23	924,3 ± 0,0	324,4	24,6 ± 1,00	209,7 ± 0,0
Soja	4,32 ± 0,02	883,3 ± 0,0	249,6	2,45 ± 0,0	168,0 ± 2,0
Girassol	4,45 ± 0,41	883,5 ± 0,0	204,9	2,01 ± 0,0	183,1 ± 0,10
Canola	4,27 ± 0,90	882,7 ± 0,0	397,1	1,73 ± 0,0	175,0 ± 0,5
Vísceras de Tilápia	4,43 ± 0,0	877,6 ± 0,0	109,6	0,06 ± 0,01	168,3 ± 1,50
Gordura de Frango	5,24 ± 0,11	879,0 ± 0,0	321,0	0,85 ± 0,20	173,2 ± 2,0
Gordura Suína	5,41 ± 0,07	876,0 ± 0,0	237,3	0,05 ± 0,0	184,5 ± 1,0
OGR	4,51 ± 0,03	884,2 ± 0,0	219,8	4,77 ± 0,15	179,7 ± 1,80
Babaçu	2,97 ± 0,23	875,5 ± 0,0	236,4	6,18 ± 0,22	127,1 ± 0,65
Sebo Bovino	4,70 ± 0,81	872,0 ± 0,0	234,1	9,13 ± 0,0	176,8 ± 0,0
Algodão	4,03 ± 0,02	882,3 ± 0,0	246,0	2,28 ± 0,23	165,3 ± 1,57
Milho	4,76 ± 0,07	884,8 ± 0,0	243,5	5,16 ± 0,0	180,3 ± 0,0
D95_B5	3,30 ± 0,03	853,4 ± 0,0	306,2	-	57,0 ± 0,0

IA – índice de acidez, U – umidade, ME – massa específica, VC – viscosidade cinemática, EO – estabilidade oxidativa, mg – miligrama, g – grama, kg – quilograma, m³ – metro cúbico, h – hora, s – segundo, L – litro, KOH – hidróxido de potássio, mm² – milímetro quadrado, ° C – grau Celsius, PF – ponto de fulgor, OGR – óleo de coco residual; OGR – óleo e gordura residual de fritura; D95_B5 – diesel fóssil contendo 5% de biodiesel.

Fonte: Autor (2014).

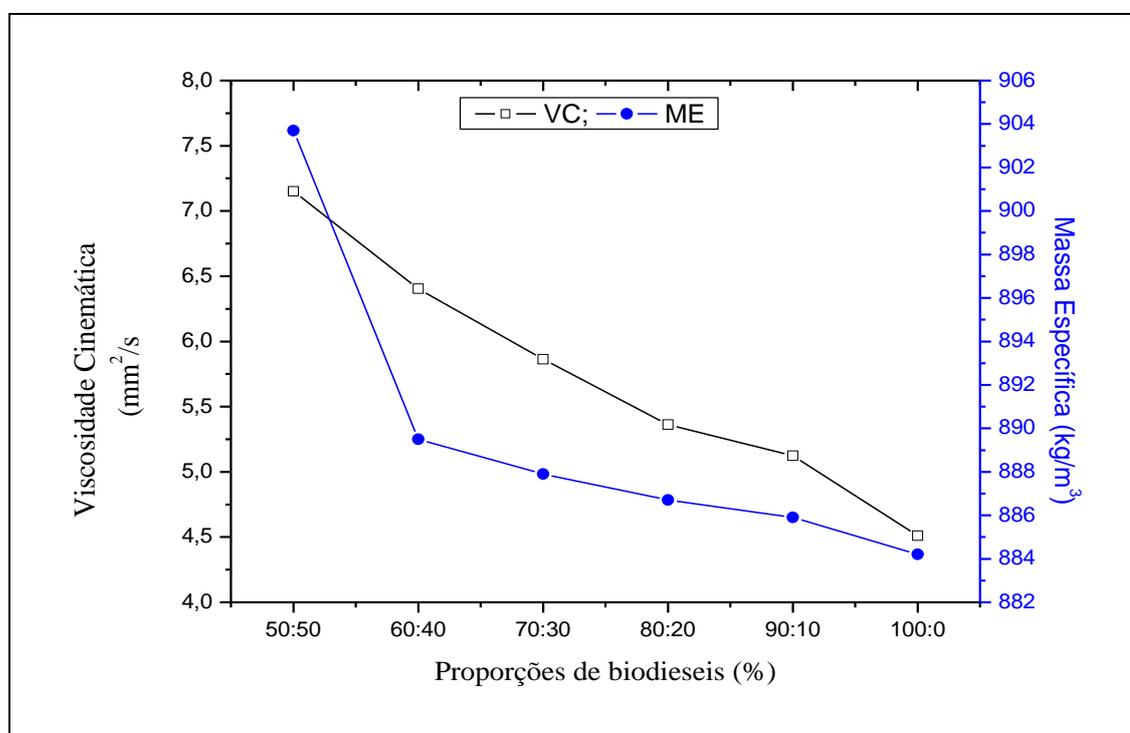
Em relação ao biodiesel de óleo e gordura residual (bioOGR), o valor médio de viscosidade ($4,51 \pm 0,03$ mm²/s) e massa específica ($884,2$ kg/m³) se encontram dentro dos limites exigidos pela legislação. Dada a baixa estabilidade oxidativa ($4,77 \pm 0,15$ h) do bioOGR e a alta viscosidade de biomamona, formularam-se os blends dos dois biodieseis em diferentes proporções (Figura 29) para atender primeiramente a adequação do parâmetro viscosidade cinemática do biodiesel de mamona e observou-se que a proporção de 70% de bioOGR e 30% de biomamona resultou em mistura de biodiesel com viscosidade de $5,862$ mm²/s) e massa específica de $887,9$ kg/m³. Verifica-se que os blends dos biodieseis condicionam a redução significativa da viscosidade e massa específica do biomamona, sendo este último mais favorecido em proporções de bioOGR de 60 a 90%.

Sobre o ponto de fulgor, observou-se que todos os biodieseis atendem a exigência da ANP, que adotou o limite mínimo de 100° C para qualquer tipo de biodiesel, independentemente da matéria prima. Sob o ponto de vista de segurança, o ponto de fulgor é de grande importância na previsão da temperatura máxima a que o produto pode ser submetido quando estocado, transportado ou manuseado. O ponto de fulgor é utilizado no controle de uso de combustíveis, para verificação

da presença de contaminantes mais voláteis, e no caso do biodiesel serve para confirmar a presença de álcool utilizado na reação de síntese de biodiesel.

Os produtos com ponto de fulgor abaixo de 70° C são, por lei, considerados como de manuseio perigoso (HILSDORF *et al.* 2004). Os biodieseis apresentaram o ponto de fulgor de 209,7 ± 0,0° C e 179,7 ± 1,80° C para biomamona e bioOGR, respectivamente. O biodiesel resultante da mistura de bioOGR e biomamona (bioblend) apresentou ponto de fulgor de 173,8° C, valor menor que os obtidos para os biodieseis separadamente, mas ainda superior ao limite máximo exigido pela legislação.

Figura 29. Resultados de viscosidade cinemática e massa específica de blends de biomamona e bioOGR.



VC – viscosidade cinemática, ME – massa específica, mm² – milímetros quadrados, s – segundo, kg – quilograma, m³ – metros cúbicos.

Fonte: Autor (2014).

Em relação ao parâmetro estabilidade oxidativa, observou-se que o bioblend apresentou o valor médio de 8,12 ± 0,08 h, maior que o bioOGR (4,77 ± 0,15 mm²/s) e menor que o biomamona (24,6 ± 1,00 mm²/s). Este valor encontrado para o bioblend (bioOGR e biomamona) cria uma possibilidade de utilização deste artifício para adequar tanto o biomamona, quanto o bioOGR, no atendimento aos padrões de qualidade estabelecidos pela legislação, no que se refere ao parâmetro de estabilidade oxidativa para o bioOGR, e para biomamona, os parâmetros viscosidade cinemática e massa específica.

4.12 Resultados da opacidade e tempo de consumo dos combustíveis no motor de ciclo Diesel estacionário

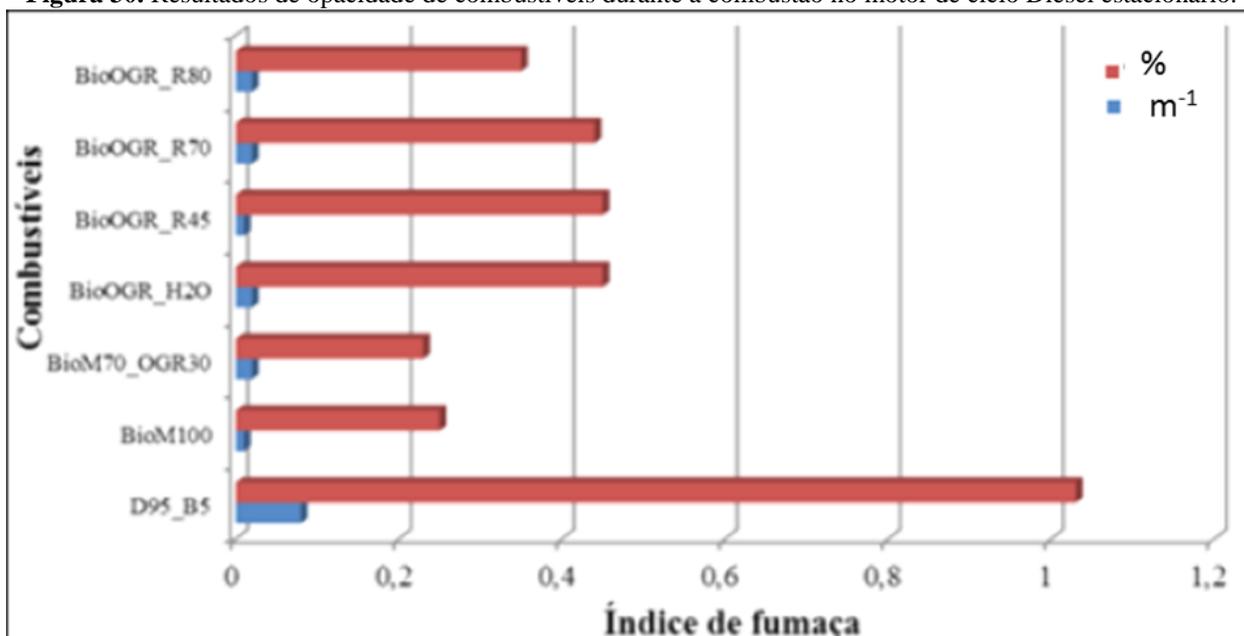
A medição dos níveis de emissão da opacidade se tornou um instrumento poderoso na identificação de possíveis desconformidades relacionadas ao mal estado de conservação dos veículos do ciclo diesel e do combustível utilizado. O combate à fumaça preta significa redução do desperdício observado pela queima incompleta do combustível nos veículos com desconformidades mecânicas e operacionais. Deixar de emitir fumaça preta, além dos benefícios ambientais, quase sempre precede a economia de combustível nos motores ciclo diesel.

A Tabela 25 descreve os resultados médios de índice de fumaça expressa em opacidade (%) e CAL (coeficiente de absorção da luz) (m^{-1}), temperatura do gás de exaustão ($^{\circ}C$) e tempo de consumo (min) de cada combustível (biodieseis de várias oleaginosas, inclusive o bioOGR) purificado tanto com adsorventes sorbsil, quanto com água e diesel fóssil com 5% de biodiesel (D95_B5). A medição dos níveis de emissão de fumaça tem por objetivo identificar e comparar o efeito da utilização de materiais sólidos no processo de tratamento do biodiesel comparativamente ao processo convencional, isto é, lavagem do biodiesel com água para remover os contaminantes e também com os níveis de opacidade do óleo diesel de petróleo.

Percebe-se que o óleo diesel fóssil apresenta opacidade de 1,03% e o coeficiente de absorção da luz de $0,08 m^{-1}$, maior que os demais combustíveis testados que apresentaram a média de opacidade de 0,43% e coeficiente de absorção da luz de $0,02 m^{-1}$. A alta opacidade observada pela combustão do óleo diesel fóssil misturada a 5% de biodiesel pode ser atribuída a fatores como a composição química do mesmo, estado de conservação do motor e as condições mecânicas e operacionais durante os testes de combustão com o motor.

A Figura 30 mostra, em forma de gráfico, o índice de fumaça dos combustíveis utilizados na pesquisa. Percebe-se que todos os biodieseis (bioOGR's) apresentam este índice menor se comparado ao do óleo diesel fóssil com 5% de biodiesel. Entre os bioOGR's purificados com adsorventes observa-se que não houve uma grande diferença entre os adsorventes e o biodiesel tratado com a água sendo a média de opacidade de 0,43%.

Figura 30. Resultados de opacidade de combustíveis durante a combustão no motor de ciclo Diesel estacionário.



BioOGR_R80, BioOGR_R70, BioOGR_R45 – biodieseis de óleo e gordura residual purificados com os adsorventes R80, R70 e R45; BioOGR_H2O – biodiesel de óleo e gordura residual purificado com água destilada, BioM70_OGR30 – mistura de biodiesel de óleo de mamona 70% e biodiesel de óleo e gordura residual 30%; BioM100 – biodiesel de óleo de mamona 100%; D95_B5 – mistura de óleo diesel fóssil 95% e biodiesel 5%.

Fonte: Autor (2014).

A medição de opacidade é utilizada em programas de inspeção e manutenção de veículos em uso, tendo como um dos objetivos identificar alterações que possam causar aumento da emissão de poluentes e o opacímetro utilizado nesta pesquisa foi homologado pelo Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (INMETRO) e utilizado em conformidade com os critérios estabelecidos pela NBR 13037/ 2001, com exceção da aceleração do motor.

O limite máximo de índice de fumaça preta (opacidade) estabelecido pela legislação brasileira para os motores ciclo diesel destinado a veículos automotores pesados nacionais e importados é de $0,5 m^{-1}$ (CONAMA, 418/2009) e percebe-se que não foi ultrapassado esse limite com os combustíveis pesquisados, independentemente do tipo de combustível, processo de purificação, tanto com água quanto com os adsorventes e inclusive o óleo diesel fóssil contendo 5% de biodiesel (D95_B5).

Comparando as publicações citadas com os resultados encontrados neste trabalho percebe-se que todos corroboram, com exceção da pesquisa desenvolvida pela FETRANSPOR, no que diz respeito à diminuição na emissão de material particulado, medido em termos de índice de fumaça preta e/ou opacidade (%) e coeficiente de absorção da luz (m^{-1}).

Tabela 25. Resultados de opacidade dos combustíveis utilizados para abastecer o motor de ciclo Diesel estacionário.

Matéria prima	Purificação	Parâmetros			
		Opacidade (%)	CAL (m ⁻¹)	t (min.)	TG (°C)
Biosoja	R45	0,44±0,00	0,02±0,00	11,6 ± 0,06	75,5 ± 0,71
	R70	0,45±0,00	0,01±0,00		
	R80	0,44±0,00	0,02±0,00		
	H ₂ O	0,45±0,00	0,02±0,00		
Biogirassol	R45	0,43±0,00	0,01±0,00	11,3 ± 0,06	75,5 ± 0,71
	R70	0,44±0,00	0,01±0,00		
	R80	0,44±0,00	0,01±0,00		
	H ₂ O	0,45±0,00	0,02±0,00		
Biomilho	R45	0,35±0,00	0,01±0,00	11,5±0,02	75,5 ± 0,71
	R70	0,36±0,00	0,01±0,00		
	R80	0,36±0,00	0,01±0,00		
	H ₂ O	0,36±0,00	0,02±0,00		
Biocanola	R45	0,25±0,00	0,02±0,00	11,6 ± 0,08	75,5 ± 0,71
	R70	0,25±0,00	0,01±0,00		
	R80	0,27±0,00	0,01±0,00		
	H ₂ O	0,25±0,00	0,01±0,00		
BioOGR	R45	0,44±0,00	0,01±0,00	11,7 ± 0,08	75,5 ± 0,71
	R70	0,44±0,00	0,01±0,00		
	R80	0,44±0,00	0,01±0,00		
	H ₂ O	0,45±0,00	0,01±0,00		
Vísceras de tilápia	R45	0,35±0,00	0,01±0,00	11,4 ± 0,07	75,5 ± 0,71
	R70	0,35±0,00	0,01±0,00		
	R80	0,34±0,00	0,02±0,00		
	H ₂ O	0,35±0,00	0,02±0,00		
Gordura de frango	R45	0,44±0,00	0,01±0,00	11,7 ± 0,13	75,5 ± 0,71
	R70	0,43±0,00	0,01±0,00		
	R80	0,43±0,00	0,01±0,00		
	H ₂ O	0,43±0,00	0,01±0,00		
Sebo bovino	R45	0,45±0,00	0,01±0,00	11,4 ± 0,05	75,5 ± 0,71
	R70	0,44±0,00	0,02±0,00		
	R80	0,45±0,00	0,01±0,00		
	H ₂ O	0,45±0,00	0,02±0,00		
Gordura suína	R45	0,36±0,00	0,02±0,00	11,9 ± 0,05	75,5 ± 0,71
	R70	0,35±0,00	0,02±0,00		
	R80	0,36±0,00	0,01±0,00		
	H ₂ O	0,36±0,00	0,01±0,00		
Biomamona	H ₂ O	0,25±0,00	0,02±0,00	13,9 ±0,09	75,5 ± 0,71
BioOGR70_MM30	H ₂ O	0,23±0,00	0,02±0,00	12,1± 0,02	75,5 ± 0,71
D95_B5	H ₂ O	1,03±0,00	0,08±0,00	13,9 ±0,03	75,5 ± 0,71

CAL – coeficiente de absorção da luz, t – tempo; TG – temperatura do gás de escape. BioOGR – biodiesel de óleo e gordura residual; BioOGR70_MM30 –blend biodiesel de biodiesel de OGR e mamona; D95_B5 – óleo diesel fóssil contendo 5% de biodiesel.

Fonte: Autor (2014).

As pesquisas reportaram que a utilização do biodiesel puro e/ou em mistura com o óleo diesel do petróleo contribui para a redução na emissão de índice de fumaça preta, tanto com o biodiesel e com aumento do percentual deste no óleo diesel fóssil nos motores de ciclo diesel veicular e estacionário. As discrepâncias observadas em relação à diminuição do nível de opacidade entre os pesquisadores na utilização do biodiesel e/ou a mistura deste com o diesel mineral, pode ser atribuída às condições do funcionamento do motor, o modelo do motor, o sistema de injeção (intervalo e pressão de injeção), o estado de conservação do motor, o combustível utilizado (composição química), as condições ambientais, entre outros (MCCORMICK e ALLEMAN, 2006 apud KNOTHE, *et al.*, 2006).

4.13 Resultados da determinação de contaminantes do efluente bruto do biodiesel purificado com água

4.13.1 Resultados dos parâmetros físico-químicos de oleaginosas para geração de efluentes brutos

A Tabela 26 apresenta os resultados médios da caracterização das matérias primas (óleos/gorduras) utilizadas na produção do biodiesel por reação de transesterificação alcalina (NaOH) e em seguida submetidas a fase éster (biodiesel bruto) a purificação com água destilada para geração de efluente bruto. Percebe-se que todas as matérias primas apresentam valores tanto de acidez, quanto de umidade abaixo do recomendado para fabricação do biodiesel por transesterificação alcalina e, portanto, as interferências indesejáveis no processo produtivo do biodiesel serão amenizadas.

Para Knothe (2009); Marques e Fontoura (2010), na produção do biodiesel, o aspecto mais relevante é a extensão com que a reação de transesterificação pode ser realizada para atingir uma elevada conversão dos reagentes em alquil ésteres de ácidos graxos. Os parâmetros como índice de acidez e umidade deverão ser monitorados e mantidos em limites máximos (2,0 mg KOH/g e 500,0 mg/L, respectivamente), para que estes não interfiram negativamente na reação de transesterificação, isto é, para que não favoreça a reação paralela de saponificação e desativação do catalisador, acarretando baixo rendimento do processo e além de incorporar impurezas tais como sabão, catalisador, umidade, dentre outras, na mistura reacional e conseqüentemente aconteça a sua posterior transferência para fase aquosa durante a purificação úmida do biodiesel, pois tais contaminantes são hidrofílicos.

As diferenças observadas nos parâmetros índice de acidez e umidade para as matérias primas utilizadas já eram esperadas, pois estes dependem de vários fatores como o processo de obtenção do óleo/gordura, método de pré-tratamento e purificação, condições de armazenamento, entre outras.

Tabela 26. Resultados de índice de acidez e umidade de óleos e gorduras utilizados na produção do biodiesel para geração de efluente bruto.

Matéria prima	Índice de acidez (mg KOH/g)	Umidade (mg/L)
Soja	0,343 ± 0,06	133,9 ± 1,12
Milho	0,472 ± 0,03	316,1 ± 3,86
Girassol	0,253 ± 0,05	253,7 ± 6,98
Algodão	0,493 ± 0,02	249,4 ± 4,57
Vísceras de tilápia	0,447 ± 0,00	321,8 ± 3,21
Sebo bovino	0,296 ± 0,00	402,7 ± 8,66
Gordura suína	0,451 ± 0,02	249,2 ± 18,7
Gordura de frango	0,528 ± 0,00	398,1 ± 51,3
Óleo e gordura residual	0,496 ± 0,03	377,6 ± 4,01

Fonte: Autor (2014).

4.13.2 Resultados de contaminantes no efluente bruto oriundo da purificação do biodiesel

A Tabela 27 apresenta os parâmetros glicerina livre (GL) e alcalinidade total (AT) encontrados nos efluentes oriundos da purificação de biodiesel de diversas oleaginosas, onde houve uma redução significativa nas lavagens subsequentes, indicando a migração dos contaminantes do biodiesel para os efluentes brutos gerados.

O processo de lavagem com água proporciona maior contato entre as impurezas presentes na fase éster e a água adicionada, permitindo, assim, que tais contaminantes sejam removidos para a fase aquosa que se forma no processo de separação. Os experimentos realizados mostraram que, para se obter menor quantidade de glicerina livre no efluente bruto oriundo da purificação do biodiesel, é necessário que a mistura reacional seja colocada em decantação e/ou centrifugação por um tempo suficiente para que a fase biodiesel e a fase glicerina entrem em equilíbrio e esta última seja retirada por drenagem e possa, assim, proporcionar menor quantidade de glicerina na fase aquosa durante as lavagens. Já para

alcalinidade livre e combinada é recomendável que as matérias primas utilizadas na produção do biodiesel tenham baixa acidez e umidade, condicionando, desta forma, uma ótima conversão de tri, di e monoglicerídeos em metil ésteres de ácidos graxos (biodiesel).

Tabela 27. Resultados dos contaminantes de efluentes oriundos da purificação do biodiesel com água.

Matéria prima	G.L.(%)			A.T. (meq/g)		
	Lavagem			Lavagem		
	1 ^a	2 ^a	3 ^a	1 ^a	2 ^a	3 ^a
Soja	0,27±0,006	0,037±0,000	0,010±0,005	0,028±0,0011	0,0025±0,0012	0,00012±0,000
Algodão	0,45±0,002	0,015±0,000	0,007±0,000	0,031±0,0016	0,0051±0,000	0,0003±0,000
Milho	0,40±0,003	0,015±0,006	0,0013±0,000	0,061±0,0010	0,0029±0,000	0,0±0,000
Girassol	0,33±0,006	0,019±0,005	0,0035±0,000	0,021±0,0011	0,00025±0,000	0,00024±0,000
Vísceras de Tilápia	0,23±0,005	0,022±0,000	0,0074±0,000	0,041±0,0010	0,00025±0,000	0,00025±0,000
Gordura de frango	0,38±0,006	0,015±0,000	0,0037±0,000	0,010±0,000	0,00025±0,000	0,0±0,000
Sebo bovino	0,12±0,005	0,018±0,005	0,0011±0,000	0,022±0,0013	0,00048±0,000	0,00025±0,000
Gordura suína	0,23±0,005	0,037±0,005	0,0015±0,000	0,032±0,000	0,00025±0,000	0,00024±0,000
Óleo/gordura residual	0,12±0,002	0,029±0,000	0,0074±0,000	0,290±0,0011	0,00073±0,000	0,0

G.L. – glicerina livre, A.T. – alcalinidade total, % - porcentagem, meq – miliequivalente, g – grama.

Fonte: Autor (2014).

4.13.3 Resultados dos parâmetros físico-químicos do efluente bruto oriundo da purificação de biodiesel

A Tabela 28 apresenta os parâmetros físicos dos efluentes oriundos do processo de purificação do biodiesel obtidos com diversas oleaginosas (óleo e gordura), onde se observa que as primeiras águas de lavagens (efluentes) de todas as matérias primas apresentam valores elevados dos parâmetros analisados, se comparados aos da segunda e terceira lavagens, respectivamente. O efeito de diminuição nas concentrações dos contaminantes já era esperado, já que estes contaminantes são hidrofílicos, isto é, tendem a migrar para a fase aquosa.

O pH é uma medida da intensidade do caráter ácido, básico e neutro de uma solução (Pohling, 2009) e percebe-se que todas as primeiras águas de lavagem apresentam os valores de pH acima do limite superior fixado pela legislação ambiental (CONAMA 430/2011 e SEMACE 154/02), que é de pH 9 e 10 para fins de lançamento. Berrios *et al.* (2008) e Jaruwat *et al.* (2010) encontraram valores de pH 6,7; 9,25 e 10,8, respectivamente, nos efluentes oriundos da purificação de biodiesel. As diferenças de pH encontrados pelos autores e os obtidos nesta pesquisa podem ser explicadas possivelmente pelo procedimento adotado

na purificação de biodiesel, isto é, a utilização de um ácido inorgânico durante o processo de lavagem de biodiesel, o que é comum nas indústrias de biodiesel e contribuindo, desta forma, para neutralizar os vestígios de hidróxido utilizado como catalisador na produção de biodiesel. Granjeiro (2009) obteve os valores do pH de 10,26; 9,62 e 8,56 no efluente de biodiesel de soja e 10,65; 9,97 e 8,62 no efluente de biodiesel de óleo de fritura residual para primeira, segunda e terceira água de lavagem, respectivamente.

Braga (2012), pesquisando os efluentes oriundos do processo de purificação de biodiesel de óleo e gordura de vísceras de tilápia, obteve os valores de pH de $10,43 \pm 0,29$; $9,24 \pm 0,38$ e $8,94 \pm 0,34$ nas águas de primeira, segunda e terceira lavagens, respectivamente. Percebe-se que os resultados dos dois últimos autores citados são semelhantes e corroboram com os resultados encontrados nesta pesquisa, demonstrando a eliminação e diminuição dos contaminantes com sucessivas lavagens do biodiesel.

Para o parâmetro turbidez, os valores observados apresentaram comportamento semelhante aos de pH, isto é, nos efluentes de primeira e segunda lavagem os valores de turbidez foram elevados e estão acima dos limites estabelecidos para o padrão de lançamento, tendo, assim, a necessidade de proceder o tratamento de efluente para adequá-lo às exigências legais, cujo limite recomendado para este parâmetro varia de 40 a 100 NTU, dependendo da classe do corpo hídrico (CONAMA, 430/2011). Granjeiro (2009) obteve valores de turbidez de 2295, 1510 e 595 UNT para águas de lavagem de biodiesel de soja e 2550, 1725 e 675 UNT para águas de lavagem de biodiesel de óleo de fritura residual na primeira, segunda e terceira lavagens, respectivamente, reforçando os resultados encontrados nesta pesquisa.

O parâmetro condutividade elétrica é uma medida da habilidade de uma solução aquosa conduzir corrente elétrica devido à presença de íons (POHLING, 2009). Percebeu-se que todos os efluentes pesquisados apresentaram esta característica, possivelmente devido a presença de resíduos de hidróxido de sódio utilizado como catalisador e reagente neutralizante dos ácidos graxos livres presente nas matérias primas utilizadas na produção de biodiesel.

Berrios e Skelton (2008) encontraram valores de condutividade de $1119 \mu\text{S}/\text{cm}$ na água de lavagem do biodiesel de óleo residual de fritura, corroborando com os resultados encontrados nesta pesquisa, com todos os efluentes (águas de lavagem) das matérias primas pesquisadas. Vale ressaltar que este parâmetro não consta na legislação ambiental brasileira, mas é importante a sua avaliação e quantificação no efluente, pois os compostos inorgânicos, principalmente os metálicos, podem apresentar efeito tóxico aos microrganismos aquáticos.

Tabela 28. Resultados dos parâmetros físicos de efluentes brutos oriundos da purificação do biodiesel com água.

Matéria prima	Lavagens	Parâmetros		
		Turbidez (NTU)	pH	Condutividade ($\mu\text{S/cm}$)
Biosoja	1 ^a	1095 \pm 7,10	10,7 \pm 0,08	447,5 \pm 6,40
	2 ^a	152,3 \pm 0,73	7,70 \pm 0,03	16,0 \pm 0,0
	3 ^a	28,5 \pm 0,71	6,64 \pm 0,25	2,0 \pm 0,0
Biogirassol	1 ^a	1140,0 \pm 4,90	11,0 \pm 0,03	571,0 \pm 7,07
	2 ^a	256,0 \pm 1,41	8,29 \pm 0,05	31,5 \pm 2,12
	3 ^a	44,0 \pm 4,24	6,55 \pm 0,18	8,50 \pm 0,71
Biomilho	1 ^a	1350,0 \pm 12,1	11,1 \pm 0,01	627,0 \pm 9,90
	2 ^a	275,0 \pm 5,40	8,96 \pm 0,11	80,0 \pm 0,0
	3 ^a	60,0 \pm 11,4	7,20 \pm 0,05	12,5 \pm 0,71
Bioalgodão	1 ^a	2440,1 \pm 42,5	11,3 \pm 0,54	281,7 \pm 2,08
	2 ^a	190,9 \pm 3,80	8,30 \pm 1,40	46,0 \pm 0,0
	3 ^a	10,3 \pm 5,70	6,59 \pm 0,73	33,3 \pm 0,58
BioOGR	1 ^a	2543,1 \pm 2,93	10,3 \pm 0,53	453,7 \pm 4,30
	2 ^a	132,8 \pm 0,08	9,47 \pm 0,08	21,9 \pm 1,50
	3 ^a	21,6 \pm 0,43	7,11 \pm 0,0	5,21 \pm 0,76
Vísceras de tilápia	1 ^a	1951,0 \pm 3,10	11,2 \pm 0,14	571,0 \pm 1,14
	2 ^a	73,3 \pm 1,11	8,0 \pm 0,32	25,0 \pm 3,10
	3 ^a	6,0 \pm 1,42	7,40 \pm 0,0	12,0 \pm 0,0
Gordura de frango	1 ^a	1310,0 \pm 13,0	10,9 \pm 0,17	432,0 \pm 1,21
	2 ^a	56,0 \pm 0,81	8,90 \pm 1,05	82,4 \pm 0,28
	3 ^a	44,0 \pm 4,24	6,70 \pm 0,0	6,65 \pm 0,0
Sebo bovino	1 ^a	2350,0 \pm 12,3	11,0 \pm 0,01	397,0 \pm 1,10
	2 ^a	302,0 \pm 15,1	7,61 \pm 0,0	80,0 \pm 0,0
	3 ^a	40,0 \pm 1,90	7,01 \pm 0,50	23,4 \pm 3,20
Gordura suína	1 ^a	2190,1 \pm 22,0	11,1 \pm 0,91	411,2 \pm 0,01
	2 ^a	130,0 \pm 3,75	7,99 \pm 2,10	76,0 \pm 0,0
	3 ^a	19,9 \pm 2,10	6,39 \pm 1,30	13,4 \pm 0,18

NTU – Unidades Nefelométricas de Turbidez; pH – potencial hidrogeniônico; $\mu\text{S/cm}$ – microsiemens por centímetro.

Fonte: Autor (2014).

A Tabela 29 apresenta os valores da demanda química de oxigênio (DQO) dos efluentes brutos oriundos do processo de purificação de biodiesel de diversas matérias primas. Segundo Von Sperling (2005) e Pohling (2009), DQO é a medida da quantidade de oxigênio requerida para oxidar quimicamente a matéria orgânica presente em uma amostra e geralmente é, na prática, o dobro do valor de demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e este último foi fixado na legislação ambiental brasileira variando de 3, 5 e 10 mg O₂/L para as águas de classe 1, 2 e 3, respectivamente (CONAMA, 430/2011). No entanto, a legislação

ambiental do Estado do Ceará, estabeleceu o valor de 200 mg/L para a DQO (SEMACE, 154/2002) e percebeu-se que todos os efluentes pesquisados, mesmo com significativa diminuição de DQO no efluente da primeira lavagem para segunda e terceira lavagem, ainda assim, os dois últimos ultrapassam o limite de lançamento.

Para os valores de DQO era esperada uma diferença significativa e foi observada entre as águas de lavagens (primeira, segunda e terceira lavagens) para diferentes matérias primas pesquisadas. Observou-se que houve para todas as matérias primas investigadas, uma diminuição da demanda química de oxigênio nas águas de lavagens de terceira para segunda e este último para a primeira, respectivamente. A diminuição de DQO pode ser explicada devido a uma possível diminuição dos contaminantes na fase éster (biodiesel) na sequência das lavagens, já que os contaminantes são hidrofílicos e tendem a serem removidos com as lavagens e também devido a uma possível diferença das matérias primas utilizadas.

Na Figura 31 é notório que as lavagens subsequentes de biodiesel foram satisfatórias na medida em que os valores de DQO apresentaram uma redução significativa com todas as matérias primas (oleaginosas). Percebe-se que somente o efluente oriundo do processo de purificação do biodiesel de algodão (bioalgodão) apresentou um valor de DQO de $26084,0 \pm 82,6$ mg O₂/L, maior no efluente da primeira lavagem em comparação as demais oleaginosas e isso pode ser atribuído a fatores como maior presença de resíduos remanescentes de metanol, glicerina livre, óleo, biodiesel, dentre outros no bioalgodão sendo arrastado posteriormente para a fase aquosa durante a lavagem.

Diversos autores relataram em suas pesquisas com efluentes provenientes do processo de purificação úmida do biodiesel de diversas oleaginosas (animal e vegetal), valores elevados de demanda química de oxigênio. Braga (2012), utilizando efluente oriundo da purificação de biodiesel metílico de óleo e gordura de vísceras de tilápia, encontrou a DQO de $25140,6 \pm 1415,4$; $21376,8 \pm 3285,8$ e $16275,8 \pm 2132,9$ mg O₂/L para primeira, segunda e terceira água de lavagem, respectivamente. Granjeiro (2009) encontrou valores de DQO de 8000,0; 7200,0 e 5500,0 mg O₂/L para o efluente de biodiesel etílico de soja e 9500,0 ; 8000,0 e 6400,0 mg O₂/L para efluente de biodiesel etílico de óleo de fritura residual para primeira, segunda e terceira água de lavagem respectivamente.

Tabela 29. Resultados de Demanda Química de Oxigênio de efluentes brutos oriundos do processo de purificação do biodiesel.

Matéria prima	Lavagens	Demanda Química de Oxigênio (DQO) (mg O ₂ /L)		
		Média	Desvio Padrão	Coefficiente de Variação
Biosoja	1 ^a	15789,7	109,6	0,69
	2 ^a	7076,9	49,9	0,71
	3 ^a	686,2	7,01	1,02
Biogirassol	1 ^a	17091,6	51,0	0,30
	2 ^a	9144,1	27,4	0,30
	3 ^a	1935,5	37,2	1,92
Biomilho	1 ^a	22440,7	71,1	0,32
	2 ^a	11105,9	35,2	0,32
	3 ^a	467,0	1,48	0,32
Bioalgodão	1 ^a	26084,0	82,6	0,32
	2 ^a	10934,6	34,6	0,32
	3 ^a	679,3	21,2	3,12
BioOGR	1 ^a	21248,0	67,3	0,32
	2 ^a	11427,3	147,7	1,29
	3 ^a	883,5	37,5	4,24
Biotilápia	1 ^a	18771,3	643,1	3,40
	2 ^a	6606,7	58,6	0,90
	3 ^a	712,9	22,6	3,20
Biofrango	1 ^a	23412,4	103,8	0,40
	2 ^a	10286,8	30,9	0,30
	3 ^a	2410,5	39,6	1,60
Biobovino	1 ^a	22873,1	71,3	0,30
	2 ^a	9285,2	166,4	1,80
	3 ^a	735,0	25,2	3,40
Biosuíno	1 ^a	23259,8	72,5	0,30
	2 ^a	10965,0	67,8	0,60
	3 ^a	656,1	3,50	0,50

mg O₂/L – miligrama de oxigênio por litro.

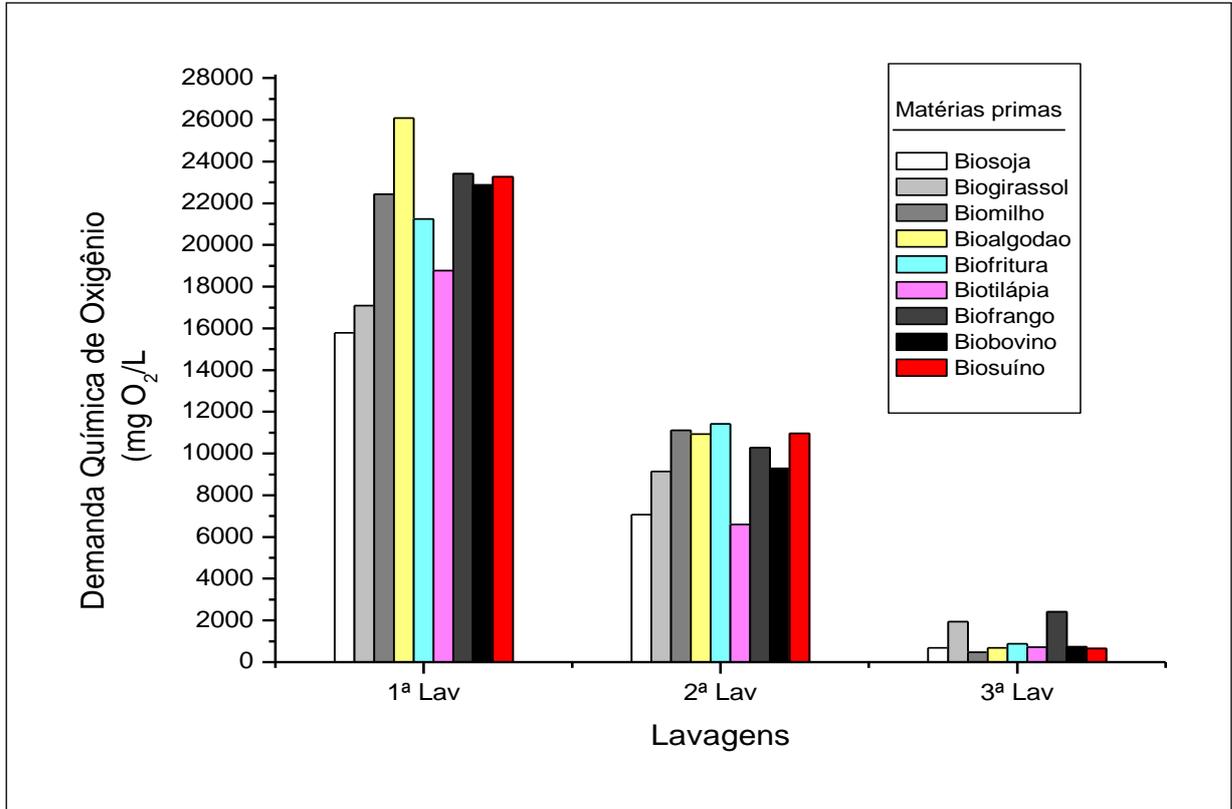
Fonte: Autor (2014).

Jaruwat *et al.* (2010) obtiveram valores altíssimos de DQO na faixa de 312000,0 a 588800,0 mg O₂/L para efluente do biodiesel de óleo de fritura residual. As diferenças observadas nos valores de DQO entre os pesquisadores podem ser atribuídas a vários fatores, como: origem das matérias primas, suas características físico-químicas (índice de acidez, umidade e outras impurezas), tipo de álcool utilizado na reação, processo e as condições de purificação de biodiesel empregadas, isto é, com e/ou sem a recuperação do álcool antes do início da lavagem do biodiesel.

Zanetti (2011) obteve o valor de DQO de 1150289,6 mg O₂/L para efluente oriundo da purificação de biodiesel metílico de girassol. Berrios e Skelton (2008)

obtiveram DQO de 18362,0 mg O₂/Lna água de lavagem do biodiesel de óleo residual de fritura.

Figura 31. Resultados de Demanda Química de Oxigênio de efluentes bruto oriundos do processo de purificação do biodiesel.



mg – miligrama, O₂ – oxigênio, L – litro, Lav. – lavagem.

Fonte: Autor (2014).

Os valores dos parâmetros físico-químicos obtidos por vários autores corroboram com os encontrados nesta pesquisa, isto é, observou-se uma variabilidade grande entre os efluentes oriundos do tratamento do biodiesel com matérias primas de diferentes óleos e gorduras pesquisadas. Observou-se que há uma necessidade de proceder o tratamento dos efluentes antes do seu lançamento em recursos hídricos e este fato serve de alerta para indústria do biodiesel e seus possíveis impactos ambientais, visando atender a legislação ambiental do Brasil, (CONAMA, 430/2011 e SEMACE, 154/2002).

4.14 Resultados das características físico-químicas de efluentes sintéticos

4.14.1 Resultados de pH de efluentes sintéticos

A Tabela 30 apresenta o pH dos efluentes sintéticos formulados em função de vários analitos em concentrações distintas (0,5, 1,0 e 1,5%) com a finalidade de identificar a contribuição individual de cada reagente e a característica físico-química do efluente final. O pH é uma medida da intensidade do caráter ácido, básico e neutro de uma solução. Percebe-se que todos os efluentes sintéticos apresentaram os valores de pH abaixo do limite superior recomendado pelos órgãos ambientais (CONAMA 357/2005 e 430/11), que fixaram a faixa de pH 9 e 10, respectivamente.

Já para o limite inferior (pH 6), observou-se que os analitos etanol, metanol e propanol apresentaram o valor de pH abaixo desse limite em todas as concentrações investigadas. Porém, no efluente sintético que continha hidróxido de sódio foram encontrados valores de pH básico (12,5; 12,4 e 12,6) nas concentrações de 0,5; 1,0 e 1,5%, respectivamente.

Os resultados observados anteriormente confirmam o efeito provocado pelos reagentes químicos na acidez ou basicidade dos efluentes oriundos da etapa de purificação do biodiesel, sendo que os reagentes orgânicos conferem caráter ácido e o inorgânico o caráter básico ao efluente, respectivamente. Percebeu-se que não houve aumento do pH com aumento da concentração do analito hidróxido de sódio, entretanto esta basicidade poderá ser eliminada pelo processo de hidrólise com ácido, no qual geralmente se utiliza o ácido clorídrico e/ou sulfúrico.

Tabela 30. Resultados de pH de efluentes sintéticos com diferentes analitos.

Ensaio	Analito	Concentrações (%)		
		0,5	1,0	1,5
		pH		
1	H ₂ O	6,74± 0,0aA	6,74± 0,0 aA	6,74± 0,0 aA
2	GIOH	6,40 ± 0,04 bA	6,24 ± 0,05 bB	6,21 ± 0,04 bB
3	EtOH	5,61 ± 0,03 cA	5,40 ± 0,02 cB	5,23 ± 0,07 cC
4	MeOH	5,11 ± 0,04 dA	5,02 ± 0,03 dA	5,00 ± 0,02 dA
5	PrOH	4,75 ± 0,03 eA	4,75 ± 0,02 eA	4,73 ± 0,03 eA

Médias seguidas por letras distintas maiúscula na linha e minúscula na coluna, diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade. EtOH – etanol; MeOH – metanol; GIOH – glicerina; PrOH – Propano; NaOH – hidróxido de sódio. As médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si. Foi aplicado o Teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade.

Fonte: Autor (2014).

Embora seja possível observar pouco efeito das concentrações de cada analito no pH do efluente sintético, o teste de Tukey revela diferenças significativas de pH entre a concentração 0,5% e as demais concentrações de glicerina, sendo que na maior concentração (1,5%) observou-se o menor pH 6,21. Esse mesmo resultado pode ser visualizado no pH obtido quando se utilizou o álcool etílico. Para os demais analitos, o teste de Tukey não revela diferenças significativas entre as concentrações investigadas, indicando que o aumento de suas concentrações não afeta de forma significativa o pH do efluente. No entanto, observaram-se diferenças significativas entre o pH obtido nas concentrações 0,5 e 1,0% do analito glicerina através do teste de Tukey à 5% de probabilidade (Tabela 30).

4.14.2 Resultados de turbidez e condutividade de efluentes sintéticos

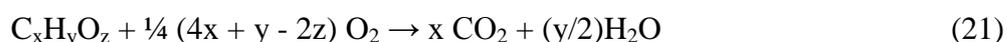
Para o parâmetro turbidez observou-se que todos os efluentes sintéticos orgânicos e inorgânicos apresentaram valores inferiores ao limite máximo (40 NTU) estabelecido pelos órgãos ambientais para o lançamento em corpos hídricos.

Diferentemente do pH, o parâmetro condutividade elétrica, que é uma medida da habilidade de uma solução aquosa de conduzir a corrente elétrica devido à presença de íons, apresentou-se nulo para todos os efluentes sintéticos dos analitos orgânicos (GIOH, MeOH, EtOH e PrOH) nas concentrações pesquisadas. Por outro lado, o resultado apresentado pelo analito hidróxido de sódio (NaOH) foi diferente do observado com os efluentes sintéticos orgânicos, nos quais foram obtidos valores altíssimos de condutividade (28,4; 54,9 e 75,5 mS/cm) nas concentrações de 0,5; 1,0 e 1,5%, respectivamente. Nota-se um aumento linear de condutividade com o aumento da concentração de NaOH no efluente. A alta variação da condutividade elétrica observada nesta pesquisa está intimamente relacionada à concentração total de íons de hidróxido de sódio ionizadas e dissolvidas na água.

No que se refere ao descarte dos efluentes, observou-se que poucos estudos evidenciam a condutividade elétrica, pois esse parâmetro não está regulamentado na legislação e, no caso do Brasil, do CONAMA (430/2011). No entanto, a portaria nº 154/2002 da SEMACE fixou este parâmetro em 3000 μ S/cm para lançamento dos efluentes industriais após o tratamento.

4.14.3 Resultados de Demanda Química de Oxigênio teórica

Segundo Von Sperling (2005) e Pohling (2009), a demanda química de oxigênio (DQO) é a medida da quantidade de oxigênio requerida para oxidar quimicamente a matéria orgânica presente em uma amostra. Para Van Haandel e Lettinga (1994), a DQO teórica ($DQO_{teórica}$) da solução é calculada a partir da estequiometria de sua oxidação. O valor teórico pode ser comparado com o valor experimentalmente obtido. Formulando a matéria orgânica como $C_xH_yO_z$, a reação de oxidação é expressa pela equação 21.



A partir dos pesos atômicos dos elementos químicos envolvidos na reação pode-se, então, calcular a DQO teórica de uma solução de $C_xH_yO_z$ pela equação 22:

$$DQO_{total} = 8(4x + y - 2z) / (12x + y + 16z) \text{ mg de DQO} / \text{mg de } C_xH_yO_z \quad (22)$$

Sabendo que todos os analitos pesquisados são orgânicos, pode-se admitir a utilização das equações 21 e 22 para calcular a demanda química de oxigênio teórica ($DQO_{teórica}$), conforme os resultados ilustrados na Tabela 31. Percebe-se que, dentre os analitos investigados, o propanol apresenta maior $DQO_{teórica}$ (2,40), seguido do etanol (2,09). Observou-se que quanto maior a quantidade de átomos de oxigênio na composição química do reagente químico menor será a quantidade de oxigênio requerida para oxidar o mesmo.

Tabela 31. Resultados do cálculo da Demanda Química de Oxigênio teórica dos analitos.

Analito	Formula química	Massa Molar (g/mol)	$DQO_{teórica}$ (mg O ₂ /mg $C_xH_yO_z$)
Etanol	C ₂ H ₆ O	46,1	2,09
Glicerina	C ₃ H ₈ O ₃	92,1	1,22
Metanol	CH ₄ O	32,0	1,50
Propanol	C ₃ H ₈ O	60,0	2,40

Fonte: Autor (2014).

4.14.4 Resultados de Demanda Química de Oxigênio experimental

Na Tabela 32 estão ilustrados os valores de DQO experimental ($DQO_{\text{experimental}}$) dos analitos pesquisados e, de acordo com o teste de Tukey a 5% de probabilidade, observaram-se diferenças significativas nos valores de DQO experimental entre o propanol e os demais analitos em todas as concentrações. Os resultados demonstram ainda que o propanol apresenta maiores valores médios de DQO nas concentrações de 0,5; 1,0 e 1,5%, respectivamente, como pode ser visualizado na Figura 32.

Na concentração de 0,5% observou-se que os analitos glicerina e metanol não diferem estatisticamente e isso pode ser explicado possivelmente pelo excesso de metanol durante a preparação das soluções sintéticas, pela baixa concentração e volatilidade do metanol, dentre outros.

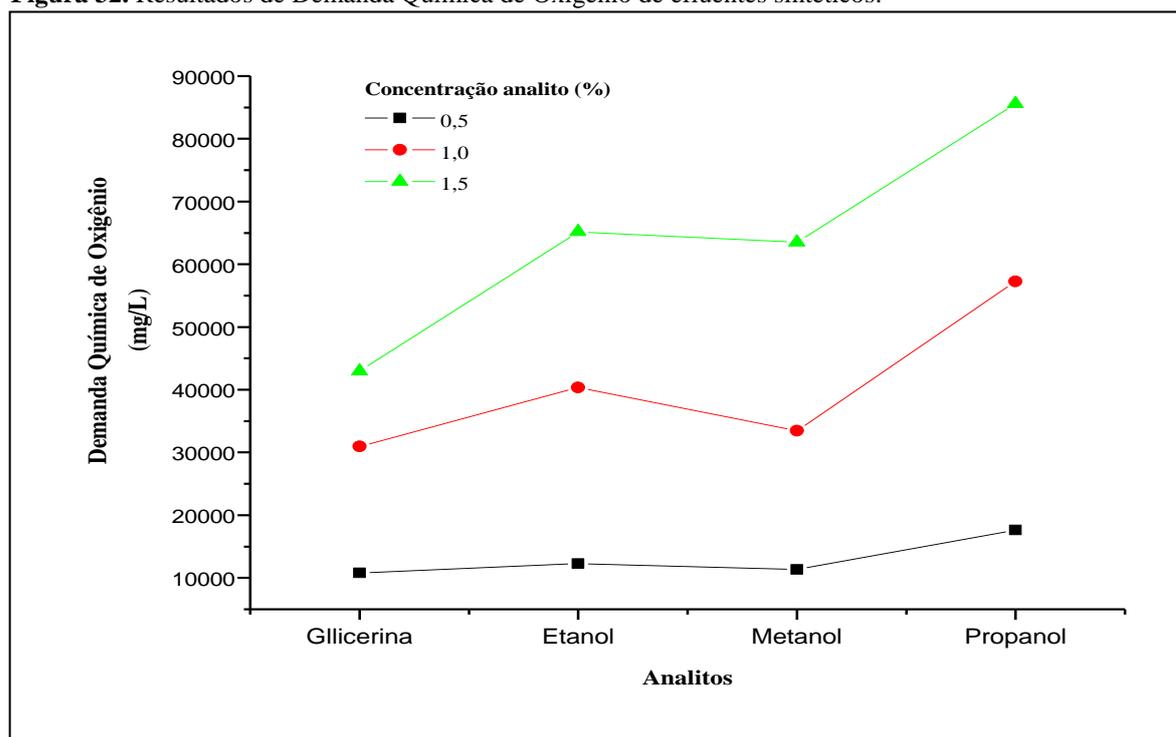
Tabela 32. Resultados de Demanda Química de Oxigênio experimental de efluentes sintéticos.

Ensaio	Analitos	Concentrações (%)		
		0,5	1,0	1,5
		DQO (mg/L)		
1	GIOH	10818,6 ± 37,7 c	30977,1 ± 108,7 d	42972,9 ± 552,8 d
2	EtOH	12296,7 ± 270,2 b	40333,7 ± 428,6 b	65179,8 ± 1639,6 b
3	MeOH	11354,0 ± 140,2 c	33482,5 ± 303,4 c	63502,6 ± 611,7 c
4	PrOH	17653,0 ± 637,9 a	57240,1 ± 1365,9 a	85582,6 ± 526,0 a

Médias seguidas por letras distintas maiúscula na linha e minúscula na coluna diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade. MeOH – metanol; GIOH – glicerina; PrOH – Propanol.

Fonte: Autor (2014).

Para as misturas de analitos foram observados altos valores de DQO experimental, praticamente o dobro dos analitos investigados separadamente. Esse resultado já era esperado devido à contribuição individual e o aumento de número de carbono no efluente. A mistura (GIOH+PrOH) apresentou maior valor de DQO experimental em todas as concentrações.

Figura 32. Resultados de Demanda Química de Oxigênio de efluentes sintéticos.

Fonte: Autor (2014).

A análise de DQO experimental da mistura dos analitos teve o objetivo de avaliar o efeito combinatório dos contaminantes presentes no efluente bruto em uma situação real resultante do processo de produção e purificação do biodiesel, pois este normalmente apresenta possibilidade de ter vários contaminantes, dentre os quais está o metanol e/ou etanol, glicerina livre, hidróxido, sabão, entre outros. Era esperado que os valores destas misturas fossem maiores do que seus analitos investigados individualmente e foi confirmado para todas as misturas, conforme apresentado na Tabela 33.

Tabela 33. Resultados de Demanda Química de Oxigênio experimental da mistura de analitos de efluentes sintéticos.

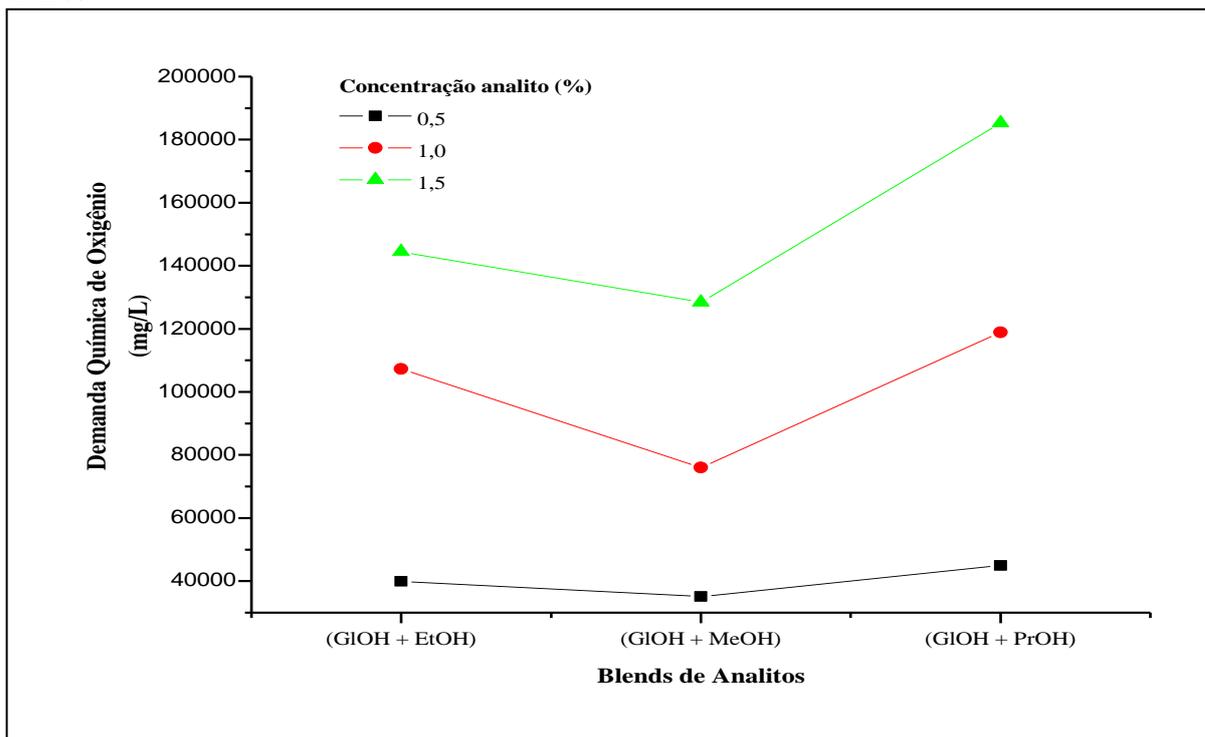
Ensaio	Mistura de Analitos	Concentrações (%)		
		0,5	1,0	1,5
DQO (mg/L)				
1	(GIOH + EtOH)	39956,3 ± 851,4 b	107248,4 ± 1184,0 b	144437,1 ± 1362,4 b
2	(GIOH + MeOH)	35104,2 ± 503,4 c	76003,6 ± 1070,2 c	128425,4 ± 1230,2 c
3	(GIOH + PrOH)	44981,5 ± 771,4 a	118904,0 ± 569,5 a	185239,8 ± 1448,8 a

Médias seguidas por letras distintas maiúscula na linha e minúscula na coluna diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade. MeOH – metanol; GIOH – glicerina; PrOH – Propanol.

Fonte: Autor (2014).

Na Figura 33 percebe-se o comportamento crescente e nítido de DQO experimental com aumento de concentração de mistura de analitos e isto demonstra que quanto maior a concentração de analito maior será o potencial de causar impacto ambiental negativo.

Figura 33. Resultados de Demanda Química de Oxigênio experimental de efluente sintéticos de mistura de analitos.



PrOH – propanol; EtOH – etanol; MeOH – metanol; GIOH. – glicerina

Fonte: Autor (2014).

4.15 Resultados de hidrólise de glicerina bruta obtida da transesterificação alcalina

A glicerina bruta oriunda da reação de transesterificação alcalina possui cor marrom escura, aspecto fluido e de acordo com os resultados em triplicata de análise de amostras obteve-se a média de $16.780,7 \pm 5,0332$ mg/kg de alcalinidade total. Deste valor de alcalinidade procedeu-se a reação de hidrólise com o ácido fosfórico (H_3PO_4) nas condições descritas na metodologia e observou-se a presença de três fases distintas (fase superior formada de ácidos graxos, fase intermediária composto de glicerina e fase inferior formada de sal de fosfato de potássio) após do tempo de 60 minutos de decantação no funil de separação pelo processo de gravidade.

Do balanço de massa realizado após a prévia separação das fases mencionadas acima obtiveram-se as seguintes massas: 694,4 g (86,8%) de glicerina, 66,6 g (8,32%) de ácidos graxos e finalmente 33,4 g (4,18%) de fosfato de potássio. Vale ressaltar que houve uma perda de massa total no processo de hidrólise correspondente a 0,7% em relação a massa inicial.

As frações de subprodutos obtidas do processo de hidrólise da glicerina oriundas da produção de biodiesel utilizando o óleo e gordura residual de fritura coletados tanto no bairro Planalto Pici, como na fritura da batata foram destinadas para o beneficiamento em outras pesquisas em andamento no Laboratório de Saneamento (LABOSAN), da Universidade Federal do Ceará (UFC).

A glicerina hidrolisada de coloração marrom está sendo utilizada para testar a remoção da cor por meio do processo de adsorção com carvão ativo, pois a glicerina de grau analítico e alimentícia é incolor e inodora. Já os ácidos graxos, cujo índice de acidez foi de $135,8 \pm 0,043$ mg KOH/g, foram utilizados na produção de biodiesel por reação de esterificação ácida com o metanol e os catalisadores ácido sulfúrico e ácido fosfórico conforme descrito na seção 3.3.2. O sal de fosfato de potássio não foi usado para nenhum outro teste, mas é do conhecimento agrônomo que este produto químico tem um importante papel no crescimento de culturas vegetais como fertilizante.

5 CONCLUSÕES

Analisando os resultados obtidos no desenvolvimento desta pesquisa, pode-se concluir que o óleo e gordura residual produzido em residências do bairro Planalto Pici e doados pelas proprietárias e/ou donas de casas apresentaram suas características físico-químicas, no que se refere ao parâmetro índice de acidez e umidade, alteradas se comparadas às dos óleos vegetais refinados comestíveis adquiridos no mercado local, com média de índice de acidez de $7,30 \pm 19,4$ mg KOH/g e umidade de $610,0 \pm 240,0$ mg/kg, como era esperado, possivelmente devido às condições de uso a que os mesmos foram submetidas durante a preparação dos alimentos, tipo do alimento utilizado, tempo de uso e as condições de armazenamento do óleo e gordura residual.

Em relação aos óleos vegetais refinados utilizados na fritura da batata, conclui-se que as condições de fritura influenciam as características físico-químicas do óleo, principalmente o parâmetro índice de peróxido, isto é, quanto mais tempo de aquecimento e fritura, maior será o índice de peróxido do óleo residual. Em relação à estabilidade oxidativa, verificou-se o inverso do comportamento do índice de peróxido, isto é, quanto maior o tempo de aquecimento do óleo menor é a estabilidade oxidativa. No entanto, tais parâmetros não interferem no processo de produção de biodiesel, mas sim, na característica do biodiesel final oriundo de óleos e gorduras com baixa estabilidade oxidativa.

Os ácidos graxos presentes nos óleos e gorduras residuais coletados no bairro em estudo são similares à maioria dos ácidos graxos encontrados em oleaginosas vegetais comestíveis, tendo a presença majoritária de ácidos graxos poliinsaturados ($51,1 \pm 1,28\%$) seguidos de ácidos graxos monoinsaturados ($24,9 \pm 1,10\%$) e finalmente os ácidos graxos saturados ($23,6 \pm 0,83\%$). Dada a presença do ácido graxo linolênico (C18:3) em quantidade superior a 2%, conclui-se que há necessidade de realizar uma campanha de informação e sensibilização dos consumidores de óleo vegetal a evitarem o uso deste tipo de óleo em fritura, seguindo as recomendações da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA, 2004).

As condições de purificação do óleo e gordura residual com os adsorventes sorbsil R45, R70 e R80 utilizados nesta pesquisa demonstraram-se eficientes na remoção do sabão e redução de umidade remanescentes no óleo e gordura residual neutralizado, sendo então, recomendável para substituir o processo convencional de lavagem com água, que apresentou resultados similares aos obtidos com os adsorventes.

Em relação à purificação do biodiesel, os adsorventes sorbsil (R45, R70 e R80) demonstraram-se adequados na remoção da glicerina livre, umidade e sabão remanescentes no biodiesel bruto, sendo as condições ótimas de adsorção de 2% (m/v) de adsorvente, 5 minutos de tempo de contato entre o biodiesel e adsorvente, temperatura de 30° C, agitação de 300 rpm, para ocorrer a eliminação dos contaminantes e obter um biodiesel final que atenda as especificações exigidas pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) em relação aos parâmetros glicerina livre (0,02%), umidade (380 mg/kg) e teor de sódio e potássio (5 mg/kg).

No que se refere à emissão de gases de exaustão do biodiesel de óleo e gordura residual este apresentou menor valor médio de opacidade em comparação ao óleo diesel fóssil contendo 5% de biodiesel nas mesmas condições de funcionamento do motor de ciclo Diesel estacionário, mas, ambos os combustíveis atenderam a legislação vigente que é de $0,5 \text{ m}^{-1}$.

Os efluentes oriundos do processo de purificação do biodiesel de óleo vegetal refinado, gordura animal e óleo e gordura residual por lavagem com água apresentaram alta carga orgânica devido à presença de resíduos de metanol, glicerina, entre outras impurezas orgânicas presentes na matéria prima oriunda da reação de transesterificação alcalina, com média de demanda química de oxigênio de $21248,0 \pm 67,3 \text{ mg O}_2/\text{L}$, turbidez de $2543,0 \pm 2,93 \text{ NTU}$, condutividade elétrica de $453,7 \pm 4,30 \text{ } \mu\text{S}/\text{cm}$ e pH de $10,3 \pm 0,53$.

Em relação à hidrólise de glicerina bruta obtida da produção do biodiesel com óleo e gordura residual, conclui-se que as condições otimizadas de processo de 60° C, 350 rpm de agitação mecânica, 2,5% (v/v) de água, tempo de 15 minutos produziram três subprodutos entre eles: glicerina, ácido graxo e sal de fosfato de fósforo. Sobre os produtos obtidos da hidrólise, os ácidos graxos podem ser utilizados na produção do biodiesel, fabricação de sabão entre outras. Já o sal de fosfato de potássio pode ser usado em várias atividades da indústria química e na agricultura como fertilizante. Finalmente a glicerina possui várias utilidades desde alimentação humana e animal, formulação de produtos farmacêuticos.

RECOMENDAÇÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Considerando os resultados alcançados no desenvolvimento deste trabalho de pesquisa recomenda-se para futuros trabalhos:

A utilização do processo de adsorção em regime permanente em coluna de leito fixo para purificar o biodiesel com os adsorventes da linha sorbsil R45, R70 e R80 e avaliar as propriedades físico-químicas do biodiesel final obtido e compará-lo com os parâmetros preestabelecidos pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP);

A aplicação de técnicas de tratamento biológico e físico-químico para tratar e adequar os efluentes oriundos do processo de purificação convencional do biodiesel com água, cujo enfoque foi caracterizado neste trabalho e constatou que o mesmo apresenta uma alta carga orgânica representando, no entanto, um potencial de poluição ambiental;

Em relação aos resíduos sólidos gerados na aplicação dos adsorventes sorbsil (R45, R70 e R80) no processo de adsorção do biodiesel, recomenda-se testar a viabilidade de sua utilização como fertilizantes, devido à presença de traços de potássio utilizado como catalisador na reação de transesterificação alcalina;

Utilizar o biodiesel purificado com os adsorventes sorbsil (R45, R70 e R80) para avaliar a qualidade do processo de remoção dos contaminantes (hidróxido de potássio, sabão de potássio, água e glicerina livre) por meio de análise de corrosão ao cobre, conforme as recomendações da resolução nº 14/2011, da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP).

Avaliar o nível de emissão de fumaça preta (opacidade) do biodiesel purificado com os adsorventes da linha sorbsil (R45, R70 e R80) em veículos com motor de ciclo Diesel nas condições recomendados pelo CONAMA, Resolução nº 418/2009.

REFERÊNCIAS

AIROLDI C., FARIAS R. F. O uso de sílica gel organofuncionalizada como agente sequestrante para metais: Revisão. **Química Nova**, v. 23, n. 4, 2000.

AL-KAHTANI, H.A. Survey of quality of used frying oils from restaurants. **J. Am. Oil Chem. Soc.**, Champaign, v. 68, n.11, p.857-862, 1991.

American Oil Chemist's Society (AOCS). **Official methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists Society**. 3. ed. Champaign: AOCS, 1995. 1-2 v.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). **Annual book ASTM standards**. Water and environmental technology. American: Copyright by American Society for Testing and materials, 1988.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA), AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION (AWWA), WATER ENVIRONMENT FEDERATION (WEF). Standard methods for the examination of water and wastewater. 20ª ed., WASHINGTON, D.C.:1998, 1157 p.

AMINI-NIAKI, S. R.; GHAZANFARI, A. Comparison of fuel and emission properties of petro diesel and sunflower biodiesel prepared by optimized production variables. **Fuel**, 109 (2013) 384–388.

ASSOCIAÇÃO NACIONAL DE TRANSPORTE PÚBLICO (ANTP) E FEDERAÇÃO DAS EMPRESAS DE TRANSPORTES DE PASSAGEIROS DO ESTADO DO RIO DE JANEIRO (FETRANSPOR). **Transporte e Meio Ambiente no Brasil**. Sugestões apresentadas no 18º congresso da ANTP. Rio de Janeiro, 2011. 139p. Disponível em: <<http://www.antp.org.br>>. Acesso em: 20 de maio de 2013.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DAS INDÚSTRIAS DE ÓLEOS VEGETAIS (ABIOVE). Arquivo com Estatística Mensal. Disponível em: <<http://www.abiove.org.br>>. Acessado em: 20 de janeiro de 2014.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **Sistemas de gestão da qualidade** – Fundamentos e vocabulário. 2006.

ARAÚJO, K.M; OLIVEIRA, A. K. C.; COSTA, G. B.; QUEIROGA, R. N. G. E PANNIR SELVAM, P. V. **Estudo comparativo técnico e econômico de diferentes óleos vegetais brasileiros para produção de biocombustível**. Universidade Federal do Rio Grande do Norte- UFFRN, 2002.

ARRUDA, F. L. **Aproveitamento do resíduo do beneficiamento da tilápia do nilo (*Oreochromis niloticus*) para obtenção de silagem e óleo como subprodutos**. 78 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2004.

BAIRD, C. **Química Ambiental**. Porto Alegre: Bookman. 2. ed., 622 p., 2002.

BARNWAL, B. K.; SHARMA, M. P. Prospects of biodiesel production from vegetable oils in Índia. **Renewable and Sustainable Energy y Reviews**, v. 9, n. 4, p. 363-378, 2005.

BEHÇET, R. Performance and emission study of waste anchovy fish biodiesel in a diesel engine. **Fuel Processing Technology** 92 (2011) 1187–1194.

BERRIOS, M., SKELTON, R.L. Comparison of purification methods for biodiesel. **Chem. Eng. J.** **144**, p. 459–465, 2008.

BIODIESEL BR, Anuário da indústria do biodiesel no Brasil 2004–2009. Curitiba: Grupo BiodieselBR, 2010. Disponível em: <http://www.biodieselbr.com/revista_/013/brasil-e-o-quarto.htm> Acessado em: 20 de maio de 2013.

BRAGA, E. A. S. **Caracterização das águas de lavagem provenientes da etapa de purificação da produção de biodiesel de óleo de tilápia**. 2012. 129 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil, Área de Concentração: Saneamento Ambiental) – Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental, Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2012.

BRASIL. AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP). Resolução nº 14, de 11.5.2012 - DOU 18.5.2012. Disponível em: <<http://nxt.anp.gov.br>>. Acesso em: 20 de maio de 2013.

_____. AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP). Boletim mensal do biodiesel, 2014. disponível em: . Acessado em: 08 de maio de 2014.

_____. AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA). **Informe Técnico nº 11, de 5 de outubro de 2004**. Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br>>. Acesso em: 20 de agosto de 2013.

_____. AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA). **Resolução nº 270, de 22 de setembro de 2005. Regulamento técnico para óleos vegetais, gorduras vegetais e creme vegetal**. Disponível em: <<http://www.anvisa.gov.br>>. Acesso em: 21 de junho de 2013.

_____. BANCO DO NORDESTE DO BRASIL (BNB). **Manual de Impactos Ambientais: orientações básicas sobre aspectos ambientais de atividade produtivas**. 2ª edição. Fortaleza: Banco do Nordeste, 2008. 322 p.

_____. CENTRO DE GESTÃO E ESTUDOS ESTRATÉGICOS (CGEE). **Química verde no Brasil: 2010-2030**: Edição revista e atualidade. Brasília, 2010. 483 p. Disponível em: <http://www.cgee.org.br/publicacoes/quimica_verde.php>. Acessado em: 20 de agosto de 2013.

_____. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA). Resoluções do Conama: Resoluções vigentes publicadas entre setembro de 1984 e janeiro de 2012. Ministério do Meio Ambiente. Brasília: MMA, 2012. 1126p. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/processos/61AA3835/LivroConama.pdf>. Acessado em: 21 de junho de 2013.

_____. EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA E MINISTÉRIO DE AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO (EMBRAPA/MAPA). **Plano Nacional de Agroenergia 2006-2011**. 2ª. ed. rev. - Brasília, DF : Embrapa Informação Tecnológica, 2005.110 p. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br>> Acessado em: 20 de agosto de 2013.

_____. EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA (EPE): **Guia de Referência para o Encaminhamento de Projetos de Produção e Uso de Biodiesel e Etanol ao Mecanismo de Desenvolvimento Limpo – MDL**. 2005. 72 p. Disponível em: <<http://epe.gov.br>>. Acesso em: 23 de agosto de 2013.

_____. INSTITUTO ADOLFO LUTZ (IAL). **Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz: métodos físico-químicos para análise de alimentos**. 1ª ed. Digital. Brasília, 2008. 1020 p. Disponível em: <<http://pt.slideshare.net/NDuarteLima/analise-de-alimentos-instituto-adolf-lutz-2008>>. Acessado em: 10 de junho de 2013.

_____. INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE). **Censo 2010**. Disponível em: <<http://censo2010.ibge.gov.br/>>. Acessado em: 20 de janeiro de 2014.

_____. MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA (MME)/ Empresa de Pesquisa Energética (EPE). Plano Decenal de Expansão da Energia 2019. 2 v; ii. Disponível em: <http://www.epe.gov.br/PDEE/20101129_2.pdf>. Acesso 10 de dezembro de 2013.

_____. MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA (MME). **Biodiesel: Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel**, 2004. Disponível em: <<http://www.mme.gov.br>>. Acessado em: 12 de julho de 2013.

_____. MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. **Balço Energético Nacional 2008**. Disponível em: <www.mme.gov.br/mme/menu/todas_publicacoes.html>. Acesso em: 21 de abril de 2013.

_____. MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA). **Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011**. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. Brasília. Diário Oficial da União [da] República Federativa do Brasil. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>>. Acessado em: 30 de agosto de 2013.

_____. MINISTÉRIO DE AGRICULTURA, PECUARIA E ABASTECIMENTO (MAPA). Instrução Normativa nº 49 de 22 de dezembro de 2006. Dispõe sobre o Regulamento Técnico de identidade e qualidade dos óleos vegetais refinados; amostragem; os procedimentos complementares; e o roteiro de classificação de óleos vegetais refinados. Disponível em: <http://www.agricultura.gov.br/animal/alimentacao/legislacao>. Acessado em: 30 de agosto de 2013.

BRAUM, M. V. **Melhoria da interação polímero-carga através do uso de borracha de polibutadieno epoxidada**. 131 f. 2006. Dissertação (Mestrado em Química)-Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Faculdade de Química, Porto Alegre, 2006.

BULICH, A.A. **A practical and reliable method for monitoring the toxicity of aquatic. Process Biochemistry**. 1982. 45-47 p.

CAMPOS, A. **Biodiesel e agricultura familiar no Brasil: resultados socioeconômicos e expectativa futura**. In: Futuro da Indústria: Biodiesel. 2006. 145 p.

CASTRO, H.F; MENDES, A.A; SANTOS, J.C E AGUIAR, C.L. Modificação de Óleos e Gorduras Por Biotransformação, Química Nova, Vol. 27, n. 1, 146-156, 2004.

CEARÁ. SUPERINTENDÊNCIA ESTADUAL DO MEIO AMBIENTE (SEMACE). **Portaria nº 154, de 22 de julho de 2002**. Dispõe sobre padrões e condições para lançamento de efluentes líquidos gerados por fontes poluidoras. Diário Oficial do Estado [do] Ceará, Poder Executivo, Fortaleza, 1 out. 2002. n. 187, p. 32-34. Disponível em: <<http://imagens.seplag.ce.gov.br/pdf/20021001/do20021001p01.pdf>>. Acesso em: 10 de maio de 2013.

CERQUEIRA, J. P. **Sistemas de gestão integrados: ISO 9001, ISO14001, OHSAS 18001, AS 8000, NBR 16001: Conceitos e aplicações**. Rio de Janeiro: Quality mark. 2006. 499 p.

CHEFTEL, Jean-Claude; CHEFTEL, H. **Introducción a la bioquímica y tecnología de los alimentos**. Zaragoza: Acribia, 1992. 333p.

CHONGKHONG, S.; TONGURAI, C. CHETPATTANANONDH, P. Continuous esterification for biodiesel production from palm fatty acid distillate using economical process. **Renewable Energy** 2009, **34** (4): 1059-1063.

COONEY, D.O. **Adsorption Design for Wastewater Treatment**. Editora CRC Press, Boca Raton, Florida, 1999.

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

DEMIRBAS, A. Biodiesel production via non-catalytic SCF method and biodiesel fuel characteristics. **Energy Conversion and Management**, v. 47, p. 2271-2282, 2006.

_____. **Biofuels: Securing the Planet's Future Energy Needs**. London: Springer, p.336, 2009.

_____. **Biodiesel: A realistic fuel alternative for diesel engines**. Ed. Springer-Verlag London Limited, 2008. 214 p.

DORSA, R. **Tecnologia de Processamento de Óleos, Gorduras Vegetais e Derivados**. 3ª ed. Brasil, 1993. 284 p.

DOBARGANES, M. C.; VELASCO, J.; DIEFFENBACHER, A. Determination of polar compounds, polymerized and oxidized triacylglycerols, and diacylglycerols in oils and fats, *Pure and Applied Chemistry*, Sevilla, v.72, n. 8, p. 1563-1575, 2000.

ECKENFELDER JR, W. W. *Industrial water pollution control*, Mc Graw-Hill Bok Company. 1989.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA). **A Comprehensive Analysis of Biodiesel Impacts on Exhaust Emissions**. Draft Technical Report, EPA420-P-02001, 2011.

FACCINI, C. S. **Uso de adsorvente na purificação de biodiesel de óleo de soja**. 2008. 81 f. Dissertação (mestrado em química) – Instituto de Química, da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2008.

FADHIL, A. B., DHEYAB M. M., et al. Purification of biodiesel using activated carbons produced from spent tea waste. **Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences** **11**(1), p. 45-49, 2012.

FEDERAÇÃO DAS EMPRESAS DE TRANSPORTES DE PASSAGEIROS DO ESTADO DO RIO DE JANEIRO (FETRANSPOR, 2011). Biodiesel B20 – O Rio de Janeiro anda na frente. Rio de Janeiro: 2011. 104 p. Disponível em: <
<http://www.fetranspor.com.br/arquivosantigos/images/publicacoes/pdf/BiodieselB20.pdf> >
Acesso em: 23 de agosto de 2013.

FELIZARDO, P. M. **Produção de Biodiesel a Partir de Óleos Usados de Fritura, Relatório de Estágio.** Instituto Superior Técnico, Lisboa, 2003.

FOGLER, H. Scott. **Elementos de Engenharia das Reações Químicas.** 3. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora, 2002.

FREEDMAN, B.; BUTTERFIELD, R.; PRYDE, E. H. Transesterification kinetics of soybean oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, v.63, n.10, p.1375-1380, 1986.

FRIEDRICH, S. **A world wide review of the commercial production of biodiesel – A technological, economic and ecological investigation based on case studies.** Viena: Institut für Technologie und nachhaltiges Produktmanagement der Wirtschaftsuniversität, p. 150, 2004.

GANDUGLIA, F.; LEÓN, J. G.; GASPARINI, R.; RODRÍGUEZ, M. E.; HUARTE, G. J.; ESTRADA, J.; FILGUEIRAS, E. **Manual de Biocombustíveis,** 2009. Disponível em: <http://www.olade.org/sites/default/files/CIDA/IICA/Manual_Biocombustibles_ARPEL_IIC_A.pdf>. Acesso em: 20 de outubro de 2013.

GEANEZI, H. A.; RODRIGUES, V. F.; CAMPOS, I. L. P.; DIOGO, A. L. A.; VALLE, R. M.; SODRÉ, J. R.. **Desempenho e emissões na exaustão de um motor operando com biodiesel de soja e nabo forrageiro (B100).** In: Proceedings of the 11th Brazilian Congress of Thermal Sciences and Engineering -- ENCIT 2006 Braz. Soc. of Mechanical Sciences and Engineering-ABCM, Curitiba, Brasil, Dec. 5-8, 2006. Disponível em: <<http://www.abcm.org.br>>. Acesso em: 20 de abril de 2014.

GIAKOUMIS et al. Exhaust emissions of diesel engines operating under transiente condtions with biodiesel fuel blends. **Progress in Energy and Combustion Science** **38**, p.691-715, 2012.

GIORDANO, G. **Tratamento e controle de efluentes industriais.** [Rio de Janeiro], 1999. 81 p. Disponível em: <http://72.29.69.19/~nead/disci/gesamb/doc/mod7/2.pdf>. Acessado em: 20 de maio de 2013.

GRABOSKI, M. S. et al. **The Effect as Biodiesel Composition on Engine Emissions from a DDC Series 60 Diesel Engine.** Colorado: Institute for Fuels and Engine Research Colorado, 2003.

GRANGEIRO, R. V. T. **Caracterização da água de lavagem proveniente da purificação do biodiesel.** 2009. 40 f. Dissertação (Mestrado) – Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal da Paraíba, Paraíba, 2009.

GUPTA M.; WARNER K.; WHITE P. **Frying Technology and Practices**. Second Edition. Illinois: AOCS Press, 2004.

HILSDORF, J. W.; BARROS, N. D. D.; TASSINARI, C. A.; COSTA, I. **Química Tecnológica**. São Paulo: Pioneira Thomson Learning, 2004.

HOLANDA, A. **Biodiesel e Inclusão Social**. Cadernos de Altos Estudos 01. Brasília, 2004. 212 p.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION (ISO). **Water Quality-Determination of the inhibition of mobility of *Daphnia magna* Straus** (Cladocera - Crustacea), 1996.

JARUWAT, P., S. et al. Management of biodiesel wastewater by the combined processes of chemical recovery and electrochemical treatment. **Energy Conversion and Management** **51(3)**, p.531-537, 2010.

KIM, H. B.; KANG, M. KIM, Y. PARK, D. KIM, J. LEE; K. LEE, "Transesterification of vegetable oil to biodiesel using heterogeneous base catalyst," **Catalysis Today**, **93-95**, p. 315-320. 2004.

KNOTHE, G., SHARP, C.A., RYAN, T.W. Exhaust emissions of biodiesel, petrodiesel, neat methyl esters, and alkanes in a new technology engine. **Energy Fuels**, 20:403–408. 2006.

KNOTHE, G., GERPEN, J. V., JURGEN, K., RAMOS, L. P. **Manual de Biodiesel**. São Paulo: Blucher, 2006. 340 p.

KNOTHE, G.; DUNN, R. O.; BAGBY, M. O. **Biodiesel: the use of Vegetable Oils and Their Derivatives as Alternative Diesel Fuels**. National Center for Agricultural Utilization Research, U.S. Department of Agriculture, 1997.

KUCEK, K. T. **Otimização da Transesterificação Etlíca do Óleo de Soja em Meio Alcalino**. 2004. 123 f. Dissertação (Mestrado em Química Orgânica) Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2004.

KUSDIANA, D., SAKA, S. Effects of water on biodiesel fuel production by supercritical methanol treatment. **Bioresour Technol**, 91:289-295. 2004.

LAGO, Regina C. A., et al.; (1997). **Técnicas Cromatográficas aplicadas à análise e identificação de óleos e gorduras**. Rio de Janeiro: Embrapa. Trabalho não publicado.

LAWSON, H. **Aceites y grasas alimentarios - Tecnología, utilización y nutrición.** Zaragoza: Acribia, 1994. 333 p.

LEBLANC, J. L. **Rubber-filler interactions and rheological properties in filled compounds.** Progress in Polymer Science, Pittsburgh, n. 4, v. 27. p.627-687, maio 2002.

LEUNG, D.Y.C.; GUO, Y., **Transesterification of neat and used frying oil: Optimization for biodiesel production, Fuel Processing Technology 87,** p. 883–890, 2006.

LIMA e SILVA, F. D. **Avaliação do desempenho, desgaste e emissões de motores diesel operando com biodiesel puro (b100).** 2013. 140 f. Dissertação (mestrado em Engenharia Mecânica, Área de Concentração: Térmicas e Fluidos) – Instituto de Tecnologia. Universidade Federal do Pará. Belém, 2013.

LIMA, J. R. O. et al. Biodiesel from babassu (*Orbignya sp.*) synthesized via ethanolic route. **Química Nova**, v. 30, n. 3, p. 600-603, 2007.

LIMA, L. P. D.; LOPES, A.; OLIVEIRA, M. C. J.; NEVES, M. C. T.; IAMAGUTI, P. S. Biodiesel em trator agrícola: comportamento operacional em função do tipo e proporções de mistura no diesel de petróleo. **REVENG** v.21, n.5, p. 447 – 455, set/out de 2013.

LIN, Y. C. HSU, K. H. CHEN, C. B. Experimental investigation of the performance and emissions of a heavy-duty diesel engine fueled with waste cooking oil biodiesel/ultra-low sulfur diesel blends. **Energy** 36 (2011) 241 – 248.

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

MA, F.; HANNA M. A. Biodiesel production: a review. **Bioresource Technology**, v. 70, p. 1–15, 1999.

MADRAS, G., KOLLURU, C., KUMAR, R. 2004. Synthesis of biodiesel in supercritical fluids. **Fuel** 83: 2029–2033.

MAIA, A. C. S. et al. **Estudo da Adição do Biodiesel de Mamona ao óleo Diesel Mineral sobre a Massa Específica e Viscosidade Cinemática.** In: CONGRESSO DA REDE BRASILEIRA DE TECNOLOGIA DE BIODIESEL, 1., 2006, Brasília. **Anais...** Brasília, 2006. p. 272-276. 1 v.

MANIQUE, M. C., C. S. FACCINI, et al. Rice husk ash as an adsorbent for purifying biodiesel from waste frying oil. **Fuel**92(1), p.56-61, 2012.

MARQUES, M. V.; FONTOURA, L. A. M. **A química do biodiesel**. Universidade Federal do Ceará, 2009. Curso apresentado ao projeto de desenvolvimento de competências e de especialistas em tecnologia e gestão do biodiesel, na Universidade Federal do Ceará.

MATTHEWS W.G., O'CONNOR D. (2006). **Analizar la Aplicabilidad de los Biocombustibles en el Perú**. Lima: Ministerio de Energía y Minas – Dirección General de Hidrocarburos. Peru Hydrocarbon Assistance Project. 74 p.

MCKAY, G. **Use of adsorbents for the removal of pollutants from wastewaters**. Editora CRC Press, Boca Raton, Florida, 1996.

MEHER L. C., VIDYA SAGAR, D., NAIK S. N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification – a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 10, n. 3, p. 248-268, 2006.

MELLO, E. J. R. **Tratamento de Esgoto Sanitário: Avaliação da estação de tratamento de esgoto do Bairro Novo Horizonte na cidade de Araguari – MG** [online], 2007. Monografia (Graduação em Engenharia Sanitária) – Uniminas, Uberlândia, 2007. Disponível em: www.saearaguari.com.br/.../tratamento_esgoto_-_ETE_compacta.pdf. Acesso em: 20 outubro de 2013.

MENDES, S. D. C. **Controlo de qualidade de óleos de fritura em restauração colectiva validação do plano HACCP**. 2006. 134 f. Dissertação (mestrado em controlo de qualidade) – Faculdade de Farmácia, Universidade do Porto, 2006.

MOREIRA, A. R. B. **Modelos para a Projeção do Consumo Nacional e Regional de Óleo Diesel**. Textos para Discussão n. 443. Rio de Janeiro: IPEA, 1996. Disponível em: <<http://www.ipea.gov.br/pub/td/td0443.pdf>>. Acesso em: 04 de maio de 2009.

MOREIRA, S. M. D. S. R. **Influência do biodiesel nas emissões poluentes de um motor turbo diesel**. 2008. 93 f. Dissertação (mestrado integrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia, da Universidade do Porto. 2008.

MORETTO, E.; FETT, R. **Tecnologia de Óleos e Gorduras na Indústria de Alimentos**. Varela Editora e Livraria Ltda., São Paulo, 1998. 149 p.

MOTHÉ, C.G.; CORREIA, D. Z.; CASTRO, B. C. S.; CAITANO, M.. **Biodiesel Obtido a Partir de Rejeito de Gordura Animal**. II Congresso brasileiro de plantas oleaginosas, óleos, gorduras e biodiesel. UFLA-Varginha, 2005.

MUDGE, S.M., PEREIRA, G. Stimulating the biodegradation of crude oil with biodiesel: preliminary results. **Spill Sci Technol Bull** 5:353–355, 1999.

NAIR, H. M. Mc; Miller, J.M.; **Basic Gas Chromatography**. John Wiley & Sons Inc., New York, 1998. p.49.

NAKPONG, P. e WOOTTHIKANOKKHAN, S. (2010). "High free fatty acid coconut oil as a potential feedstock for biodiesel production in Thailand." **Renewable Energy**, **35**(8): 1682-1687.

NAPRO ELETRÔNICA INDUSTRIAL Ltda. Disponível em: <<http://www.napro.com.br>>. Acessado em: 20 de maio de 2014.

NOGUEIRA, R.F.P.; JARDIM, W.F. Heterogeneous photocatalysis and its environmental. **Quím. Nova**. v.21, n.1, p.69-72, 1998.

OETTERER, M; REGITANO-D`ARCE, M. A. B e SPOTO, M. H. F. Fundamentos de Ciência e Tecnologia de Alimentos. Barueri, São Paula: Manole, 2006. 612 p.

OLIVEIRA, L. B., Costa, A. O. **Biodiesel – Uma Experiência de Desenvolvimento Sustentável**. Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1999.

OLIVEIRA, L. B. **Potencial de Aproveitamento Energético de Lixo e Biodiesel de Insumos Residuais no Brasil**. 2004. 247 f. Tese (doutorado em Engenharia) - Programa de Planejamento Energético. UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO (COPPE/UFRJ). Rio de Janeiro, 2004.

OLIVEIRA, J. F. G., I. L. LUCENA, et al. (2010). "Biodiesel production from waste coconut oil by esterification with ethanol: The effect of water removal by adsorption." **Renewable Energy**, **35**(11): 2581-2584.

ÖNER, C.; ALTUN, S. Biodiesel production from inedible animal tallow and an experimental investigation of its use as alternative fuel in a direct injection diesel engine. **Applied Energy** **86** (2009) 2114–2120.

PARENTE, E. J. S. **Biodiesel: uma aventura tecnológica num país engraçado**. Fortaleza: Unigráfica, 2003. 66 p.

PATIL, P., *et al.* "Conversion of waste cooking oil to biodiesel using ferric sulfate and supercritical methanol processes." **Fuel**, **89** (2010): 360-364.

PESSOA JR., Adalberto; KILIKIAN, Beatriz Vahan. (Coord.). **Purificação de Produtos Biotecnológicos**. Barueri, SP: Manole, 2005.

PEREIRA, R. G. *et al.* E. Exhaust emissions and electric energy generation in a stationary engine using blends of diesel and soybean biodiesel. **Renewable Energy** 32 (2007) 2453–2460.

POHLING, R. **Reações Químicas na análise de água**. Fortaleza: Ed. Arte Visual Gráfica e Editora Ltda, 2009. 334 p.

PREDOJEVIC, Z. J. The production of biodiesel from waste frying oils: A comparison of different purification steps. **Fuel** 87 (2008) 3522–3528.

REI, P. A. G. V. 2007. 142 f. **Procedimentos laboratoriais para o controlo da qualidade do Biodiesel**. Dissertação (mestrado em Engenharia Química) – Instituto Superior de Técnico, Universidade Técnica de Lisboa. Lisboa, 2007.

RICKLEFS, R. E. **A Economia da Natureza**. 5ª Edição, Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2003.

RITTNER, H. **Sabão: Tecnologia e utilização**. São Paulo. Câmara Brasileira do Livro, 1995.

RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption processes**. Editora John Wiley & Sons, New York, 1984.

SAAD, E. B. Variação da qualidade do biodiesel em função da matéria-prima de origem vegetal. In: CÂMARA, G. M. S.; HEIFFIG, L. S. (coord.). **Agronegócio de Plantas Oleaginosas: Matérias-Primas para Biodiesel**. Piracicaba: ESALQ. p. 193- 225, 2006.

SAGUY, S.; DANA, D. Integrated approach to deep fat frying: engineering, nutrition, health and consumer aspects. **J Food Engineering**,(56), p.143-152, 2003.

SANGDEHI, S. K. Quality evaluation of frying oil and chicken nuggets using visible/near-infrared hyper-spectral analysis. **2005**. 104 f. Dissertação (degree of Master) – Department of Bioresource Engineering, McGill University, Montreal, Quebec, Canada, 2005.

SCHARMER, Klaus. **Biodiesel – Energy and Environmental Evaluation of Rapeseed-Oil-Methyl-Ester**. Union for Promoting Oilseeds and Protein plants, 2001.

SCHMAL, M. **Catálise Heterogênea**. Rio de Janeiro: Synergia, 2011. 358 p.

SCHROEDER, S. L.M.; GOTTFRIED, M. **Temperature-Programmed Desorption (TPD) Thermal Desorption Spectroscopy (TDS)**. Advanced Physical Chemistry Laboratory, FU Berlin, June 2002.

SILVA, F. D. D. L. **Avaliação do Desempenho, Desgaste e Emissões de Motores Diesel, Operando com Biodiesel Puro (B100)**. 2013. 140 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica, Área de Concentração: Térmicas e fluidos) – Instituto de Tecnologia, da Universidade Federal do Pará. Belém, 2013.

SILVA, F. de A. S. e AZEVEDO, C. A. V. DE. Versão do programa computacional Assistat para o sistema operacional Windows. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, Campina Grande, v.4,n.1, p71-78,2002.

SILVA, M. V. I. **Efeitos do Uso do Biodiesel sobre Propriedades do Óleo Lubrificante Usado em um Motor de Ignição por Compressão**. São Carlos: Escola de Engenharia da Universidade de São Paulo, 2006.

SILVA, S. M. C. S da; KUGA, E. K.; MANCINI-FILHO, J. Efeito do processamento sobre ácidos graxos poliinsaturados da fração lipídica da Sardinha (*Sardinella brasiliensis*) e da Tainha (*Mugil Cephalus*). **Rev. Farm. Bioquím.** v. 29, n. 1, p. 41-46, 1993.

SOUZA, M. A. A. Especificação técnica do biodiesel. In: CÂMARA, G. M. S.; HEIFFIG, L. S. (coord.). **Agroegócio de Plantas Oleaginosas: Matérias-Primas para Biodiesel**. Piracicaba: ESALQ. p. 7 – 23, 2006.

SOUZA, S. N. M.; NEITZKE, G. GOMES; L.F. S.; BARICCATTI, R. A.. **Potencial de produção de biodiesel a partir do óleo de frango nas cooperativas do oeste do Paraná**. AGRENER, 2006.

SPEIDEL, H.K., LIGHTNER, R.L., AHMED, I. Biodegradability of new engineered fuels compared to conventional petroleum fuels and alternative fuels in current use. **Appl Biochem Biotechnol**, 84-86:879–897. 2000.

SUPPES, G. J.; K. BOCKWINKEL, S. LUCAS, J.B. BOTTS, M.H. MASON; J.A. HEPPERT. “Calcium carbonate catalyzed alcoholysis of fats and oils,” **JAACS**, 78, 139-146, 2001.

TECNOLOGIA BIOENERGÉTICA (TECBIO). **Manual de Metodologia analítica de biodiesel**. Fortaleza, 2004. 33 p.

TEIXEIRA, C.P.A.B. e JARDIM, W.F. **Processos Oxidativos Avançados. Conceitos Teóricos**. Caderno Temático, v.3, Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química-IQ. Laboratório de Química Ambiental-LQA. Agosto de 2004.

TIBURTIUS, E. R. L.; PERALTA-ZAMORA, P.; LEAL, E. S. Contaminação de águas por BTXS e processos utilizados na remediação de sítios contaminados. **Quim. Nova**, v. 27, n. 3, 441-446, 2004.

UNITED STATES DEPARTMENT OF AGRICULTURE (USDA). The Oilseeds Group. **World markets and trade 2001-2014**. Washington: USDA, 2014. Disponível em: <<http://www.fas.usda.gov>>. Acesso em: maio 2014.

VAN HA ANDEL, A.C.; LETTINGA, G. **Tratamento Anaeróbio de Esgotos** - Um manual para regiões de clima quente; Campina Grande, Janeiro 1994. Disponível em: <<http://www.dec.ufcg.edu.br>>. Acesso em: 20 de maio de 2013.

VIEIRA, J. N. S. **A agroenergia e os novos desafios para a política agrícola no Brasil**. In: Futuro da Indústria: Biodiesel. 2006. 145 p.

VILLEN, R. A. Tratamento Biológico de Efluentes. In: Lima, U. D. A.; Aquarone, E.; Borzani, W.; Schmeidel, W. **Biotechnology Industrial, Processos Fermentativos e Enzimáticos**. Vol. 3, Ed. Edgard Blücher Ltda. Rio de Janeiro, 2001.

VON SPERLING, M. **Princípios básicos do tratamento de esgotos - Princípios do tratamento biológico de águas residuárias**. Belo Horizonte, UFMG. v2. 1996.

VON SPERLING, M. V. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. 3. ed. Belo Horizonte: UFMG. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2005.

WANG, Y., S. OU, P. LIU AND Z. ZHANG. Preparation of biodiesel from waste cooking oil via two-step catalyzed process. **Energy Conversion and Management** **48** (2007): 184-188.

XIE, W.; PENG, H.; CHEN, L. Calcined Mg–Al hydrotalcites as solid base catalysts for methanolysis of soybean oil. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, 246 (2006). p. 24-32.

WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). **Climate change and human health - risks and responses**. Disponível em <http://www.who.int/globalchange/publications/cchhbook/en/>. Acesso em: 18 de abril de 2011.

YUAN-CHUNG LIN, Y. C.; HSU, K. H.; CHEN, C. B. Experimental investigation of the performance and emissions of a heavy-duty diesel engine fueled with waste cooking oil biodiesel/ultra-low sulfur diesel blends. **Energy** 36 (2011) 241-248. Abril/setembro de 2010.

ZAGATTO, P.A; BERTOLETTI, E. **Ecotoxicologia Aquática - Princípios e Aplicações**. Ed. Rima. São Carlos, 2008. 486 p.

ZENATTI, D. C. **Tratamento e aproveitamento de resíduos da produção de biodiesel: Água residuária e glicerol**. 2011. 128 f. Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola, Área de Concentração: Engenharia de Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental). Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavel, 2011.

ZHANG, Y., DUB, M.A., MCLEAN, D.D., KATES, M. Biodiesel production from waste cooking oil: 2. Economic assessment and sensitivity analysis. **Bioresour Technol** 90:229–240. 2003.