



CENTRO UNIVERSITÁRIO UNIVATES
CURSO DE ENGENHARIA AMBIENTAL

PRODUÇÃO DE BIODIESEL VISANDO A REDUÇÃO DO GLICEROL

Luana Nichel

Lajeado, novembro 2015



Luana Nichel

PRODUÇÃO DE BIODIESEL VISANDO A REDUÇÃO DO GLICEROL

Monografia apresentada ao Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas, na linha de formação específica Engenharia Ambiental, do Centro Universitário UNIVATES, como parte da exigência para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia Ambiental.

Orientador: Me. Maria Cristina de Almeida Silva

Lajeado, novembro de 2015.

Luana Nichel

PRODUÇÃO DE BIODIESEL VISANDO A REDUÇÃO DO GLICEROL

A Banca examinadora abaixo aprova a Monografia apresentada na disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso – Etapa II, na linha de formação específica em Engenharia Ambiental, do Centro Universitário UNIVATES, como parte da exigência para a obtenção do grau de Bacharel em Engenharia Ambiental.

Profa. Me. Maria Cristina de Almeida Silva –
orientadora

Centro Universitário UNIVATES

Prof. Dr. Odorico Konrad

Centro Universitário UNIVATES

Profa. Dra. Simone Stülp

Centro Universitário UNIVATES

Lajeado, novembro de 2015.

Dedico este trabalho aos meus pais
Osmar e Claudia, a minha irmã
Suélen e ao meu namorado Henrique,
por todo amor, carinho, apoio e
atenção.

AGRADECIMENTOS

A Deus por me dar saúde e força para vencer sempre. Aos meus pais, pela educação que me deram, pelo exemplo de vida, pelo incentivo e pelo amor em todos os momentos da minha vida. A minha irmã pelo amor, companheirismo, apoio e amizade. Ao meu namorado pelo amor e incentivo incondicional.

A professora Me. Maria Cristina de Almeida Silva, pela orientação, pelo apoio neste trabalho, pela disponibilidade em ajudar, pelas contribuições e sobre tudo pela amizade.

Ao professor Dr. Odorico Konrad, pelo incentivo.

Ao Cezar Augusto Machado, por me acompanhar nas saídas a campo, pelo apoio, pelas contribuições e pela amizade.

As minhas amigas e colegas do Laboratório de Biorreatores, Camila, Munique, Jaqueline e Letícia, pelo apoio, auxílio e amizade.

Ao Vinícius Ilha, pelo auxílio nas análises por cromatografia gasosa.

As minhas amigas Débora, Maira, Verônica, Fernanda e Taciélen, pelo companheirismo, carinho e amizade em todos os momentos.

Aos meus professores da graduação que contribuíram para a minha formação, apoiando e dando conselhos.

E a todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

O biodiesel surgiu como um combustível renovável com grande potencial para substituir o óleo diesel derivado do petróleo. É um combustível biodegradável e pouco tóxico, produzido através da reação de transesterificação. Vários óleos vegetais podem ser utilizados como matéria-prima para a produção de biodiesel, mas a utilização destes é considerada inviável devido ao seu alto custo e do seu uso na alimentação. O óleo residual de fritura é uma matéria-prima promissora na fabricação do biodiesel, pois o mesmo possui um preço mais baixo de mercado e sua utilização beneficia o meio ambiente, reduzindo o impacto do lançamento de resíduos provenientes do óleo de cozinha. Da produção do biodiesel, é formado o subproduto denominado glicerol, que pode ser utilizado como matéria-prima nas indústrias de cosméticos, tabacos, fármacos, alimentos e outros. Mas para poder ser comercializado, o glicerol precisa ser purificado, com isso, o preço de mercado do mesmo se torna elevado. Com a crescente produção de biodiesel, aumentou-se a produção de glicerol, gerando volumes superiores ao demandado pelo mercado. Diante deste problema, o objetivo do trabalho foi produzir biodiesel a partir do óleo residual de fritura, visando reduzir a quantidade de glicerol presente no mesmo. Para isso foi utilizado diferentes quantidades de catalisadores (metilato de sódio, hidróxido de sódio e mistura de ambos), e 50 g de metanol (álcool) na reação de transesterificação. Além da redução da produção do glicerol, objetivou-se, também, a análise da qualidade do biodiesel, através das análises de índice de acidez, teor de umidade, massa específica a 20 °C e teor de ésteres. Os resultados foram comparados com as normas exigidas pela Resolução nº 45/2014 da Agência Nacional do Petróleo (ANP), para a comercialização do biodiesel. De todas as misturas testadas, o melhor resultado ocorreu na amostra que recebeu a mistura de 1g de metilato de sódio e 50 g de metanol, apresentando rendimento de 90,4 g (59,8%) de biodiesel e apenas 36,8 g (24,3%) de glicerol. Segundo pesquisas realizadas em bibliografias, em que foram utilizadas quantidades semelhantes de óleo, álcool e catalisador (metilato de sódio), obteve-se 83,2 g (54,7%) de biodiesel e 35,8 g (23,5%) de glicerol. A partir da avaliação dos resultados da melhor condição obtida no presente trabalho, verificou-se que houve aumento no rendimento do biodiesel, com mínima alteração na quantidade final de glicerol produzido, de acordo com a bibliografia analisada. O biodiesel desta mistura se enquadrou nos parâmetros analisados segundo as normas exigidas pela ANP, permanecendo com as características adequadas para ser utilizado nos motores.

Palavras-chave: Combustível renovável. Catalisadores. Metanol. Óleo residual de fritura.

ABSTRACT

Biodiesel emerged as a renewable fuel with a great potential to replace diesel derived from petroleum. It is a biodegradable fuel and slightly toxic, produced by transesterification. Several vegetable oils can be used as feedstocks for the production of biodiesel, but its use is considered impracticable due to the high cost and its use in feeding. The waste cooking oil is a promising feedstock on biodiesel manufacture, because it has a lower market price and its use benefits the environment, reducing the impact of waste discharge from cooking oil. The byproduct glycerol is formed from biodiesel production, which can be used as raw material in cosmetics industry, tobacco, drug substances, foods, and others. However, in order to be commercialized, glycerol needs to be purified, thus, its market price becomes high. With the growing production of biodiesel, the production of glycerol increased, generating higher volumes than demanded by the market. Up against this problem, the purpose of this paper was to produce biodiesel from waste cooking oil, aiming to reduce the amount of glycerol present in it. To perform it, different amounts of catalysts were used (sodium methylate, sodium hydroxide and a mixture of both), and 50 g of methanol (alcohol) in transesterification reaction. Besides the reduction of glycerol production, we also aimed the analysis of the biodiesel quality through the analysis of acidity index, moisture content, specific mass at 20°C and esters content. The results were compared to the principles required by the Resolution nr. 45/2014 of the National Petroleum Agency (Agência Nacional do Petróleo –ANP), for the commercialization of biodiesel. Of all the mixtures tested, the best result happened in the sample that got a mixture of 1g of sodium methylate and 50 g of methanol, presenting 90.4 g (59.8%) yield of biodiesel and just 36.8 g (24.3%) of glycerol. According to researches carried out in bibliographies in which similar quantities of oil were used, alcohol and catalyst (sodium methylate), 83.2 g (54.7%) of biodiesel and 35.8 g (23.5%) of glycerol was obtained. From the evaluation of the results of the best conditions obtained in the present work, it was verified that there was an increased yield of biodiesel, with minimal change in the final amount of glycerol produced, according to the analyzed bibliography. The biodiesel of this mixture is in the analyzed parameters according to the norms required by ANP, remaining with the appropriate features to be used in engines.

KEYWORDS: Renewable fuel. Catalysts. Methanol. Waste cooking oil.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação da destilação fracionada do petróleo	22
Figura 2 – Evolução da regulamentação do biodiesel na matriz energética brasileira.....	26
Figura 3 – Principais regiões do Brasil com potencial para a produção das matérias-primas do biodiesel.....	29
Figura 4 – Estrutura molecular do biodiesel	32
Figura 5 – Fluxograma com as etapas da produção de biodiesel por transesterificação.....	33
Figura 6 – Reação de transesterificação	35
Figura 7 – Filtração do óleo residual de fritura.	48
Figura 8 – Ampola isobárica acoplada ao balão de fundo redondo com capacidade de 500 ml	49
Figura 9 – Funil de separação com capacidade de 500 mL	50
Figura 10 – Lavagem do biodiesel	51
Figura 11 – Biodiesel após a lavagem.....	51
Figura 12 – Densímetro Incoterm faixa de 0,800 g/mL a 0,900 g/mL	54

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Características das principais matérias-primas do biodiesel	30
Tabela 2 – Especificações dos diversos parâmetros para a comercialização do biodiesel.....	39
Tabela 3 – Caracterização do índice de acidez do óleo residual de fritura	56
Tabela 4 – Glicerol e biodiesel obtidos através da transesterificação do biodiesel	57
Tabela 5 – Caracterização físico-química do biodiesel.....	62

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 – Distribuição da oferta interna de energia no Brasil.....	19
Gráfico 2 – Evolução da produção de biodiesel, em volume (m ³), no Brasil entre os anos de 2005 a 2013.....	25
Gráfico 3 – Principais matérias-primas utilizadas na fabricação do biodiesel de 2005 a 2013, em relação ao volume (m ³) produzido.....	30
Gráfico 4 – Proporção das utilizações e usos industriais do glicerol.....	38
Gráfico 5 – Rendimento (%) da produção de biodiesel e glicerol, utilizando metilato de sódio como catalisador.....	59
Gráfico 6 – Rendimento (%) de biodiesel e glicerol, utilizando hidróxido de sódio.....	60
Gráfico 7 – Rendimento (%) de biodiesel e glicerol, obtidos utilizando mistura de metilato de sódio e hidróxido de sódio como catalisador.....	61

LISTA DE ABREVIATURAS

ABNT -	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANP -	Agência Nacional de Petróleo
AOCS -	<i>American Oil Chemists Society</i>
ASTM -	American Society for Testing and Materials
B100 -	Biodiesel puro
B2 -	2% de biodiesel no diesel
B5 -	5% de biodiesel no diesel
B6 -	6% de biodiesel no diesel
B7 -	7% de biodiesel no diesel
BEN -	Balanco Energético Nacional
Bx -	Diesel com um percentual x de biodiesel
CEN -	<i>Comité Européen de Normalisation</i>
CO -	Monóxido de Carbono
CO ₂ -	Dióxido de Carbono
COV -	Compostos Orgânicos Voláteis
EN -	Norma Europeia
EPE -	Empresa de Pesquisa Energética
g -	Gramas
GC-MS -	Cromatografia Gasosa - Espectrometria de Massa
Ha -	Hectare
He -	Hélio
INPI -	Instituto Nacional de Propriedade Industrial
ISO -	<i>International Organization for Standardization</i>

KOH -	Hidróxido de Potássio
m ³ -	Metros Cúbicos
mL -	Mililitro
MME -	Ministério de Minas e Energia
MP -	Material Particulado
NaOH -	Hidróxido de Sódio
NO _x -	Óxidos de Nitrogênio
O ₃ -	Ozônio
OH -	Íons Hidroxila
PDE -	Plano Decenal de Expansão de Energia
PIB -	Produto Interno Bruto
PNPB-	Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel
SO ₂ -	Dióxido de Enxofre
t -	Toneladas
TCC -	Trabalho de Conclusão de Curso

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	OBJETIVOS	17
2.1	Objetivos gerais	17
2.2	Objetivos específicos	17
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
3.1	Matriz energética	18
3.2	Combustíveis fósseis	20
3.2.1	Impacto ambiental decorrente dos combustíveis fósseis	21
3.3	Óleo diesel	22
3.4	Biodiesel	23
3.4.1	Biodiesel B2, B5, B7, B100	25
3.5	Histórico do biodiesel	26
3.6	Matérias-primas para a produção do biodiesel	28
3.7	Óleo residual de fritura	31
3.8	Produção de biodiesel	32
3.8.1	Reação de transesterificação	33
3.8.2	Separação de fases	35
3.8.3	Recuperação do álcool, do glicerol e dos ésteres	36
3.8.4	Glicerol	37
3.8.5	Especificação do biodiesel	38

3.8.6 Propriedades físico-químicas do biodiesel	40
3.9 Trabalhos relacionados	46
4 METODOLOGIA	47
4.1 Produção do biodiesel	47
4.2 Caracterização físico-química do biodiesel	52
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	56
5.1 Óleo residual de fritura	56
5.2 Obtenção do biodiesel de óleo residual de fritura tendo em vista, a redução do glicerol.....	57
5.3 Caracterização do biodiesel	62
5.4 Produção de biodiesel em escala industrial	64
6 CONCLUSÃO	66
6.1 Sugestões para trabalhos futuros	68
REFERÊNCIAS	69

1 INTRODUÇÃO

O maior consumo de energia no mundo deriva dos combustíveis líquidos, tais como a gasolina, o diesel e o querosene de aviação. Devido ao grande consumo dos combustíveis fósseis, o alto preço destes, e a poluição decorrente de seu uso, vêm-se buscando novas alternativas para substituí-los (CORTEZ; LORA; GÓMEZ, 2011).

Tem-se dado atenção especial aos combustíveis derivados de bases biológicas, como o etanol e o biodiesel. A utilização destes diminui a dependência do petróleo, melhora a qualidade ambiental e reduz a quantidade de emissões produzidas pelas atividades humanas (MOHAMMADSHIRAZI et al., 2014).

O biodiesel pode ser utilizado misturado em diferentes concentrações com o diesel de petróleo. A Agência Nacional do Petróleo (ANP) denomina o biodiesel como B100 (biodiesel puro), B2, B5 e B7 (2%, 5% e 7% de biodiesel misturado com o óleo diesel) (GUARIEIRO et al., 2008).

O biodiesel é produzido a partir de matérias-primas renováveis. Em sua produção é utilizado o óleo proveniente de plantas oleaginosas. Essas plantas possuem um enorme potencial energético, e são utilizadas em sua maioria para fins alimentícios (CHRISTOFF, 2006).

Os óleos vegetais tais como o óleo de canola, soja e milho, utilizados na produção do biodiesel, apresentam um grande obstáculo na comercialização do biocombustível, pois o custo de produção do mesmo é muito alto, devido ao preço do óleo bruto. Com isso estuda-se a utilização do óleo residual de fritura para a produção de biodiesel, pois este possui um custo mais baixo do que o óleo vegetal comestível (PATIL et al., 2010).

Com o crescente consumo de alimentos aumentou a produção de óleo residual. Com isso, agravou-se o descarte irregular do mesmo, causando impactos ambientais. O uso do óleo residual na produção de biodiesel caracteriza uma estratégia eficaz na redução de custos e na diminuição do impacto da geração de resíduos provenientes do óleo de cozinha (PHAN; PHAN, 2008).

O biodiesel pode ser produzido por diferentes processos. O método mais comum de produção de biodiesel é a transesterificação, que envolve a reação de um óleo na presença de um álcool e um catalisador, produzindo ésteres e glicerol (PARDO; IRAZOQUE; SUÁREZ, 2013).

A concentração de catalisador tem o efeito mais significativo sobre o rendimento do biodiesel, pois o mesmo melhora a solubilidade e acelera a velocidade de reação. A maioria dos catalisadores utilizados são alcalinos, e para o uso adequado destes, os óleos devem apresentar baixo nível de ácidos graxos livres. Se os valores forem altos, a transesterificação não ocorre adequadamente resultando em sabão e água, obtendo um rendimento de ésteres inferior (HAMZE; AKIA; YAZDANI, 2015).

Um passo importante na produção do biodiesel é o tratamento final dos ésteres. Este é realizado pela lavagem e secagem do biodiesel e tem como finalidade a remoção do álcool que não reagiu na reação de transesterificação. Assim o álcool pode ser recuperado por extração ou destilação a vácuo. Posteriormente, é realizada a neutralização do biodiesel com a utilização de um ácido (BANERJEE; CHAKRABORTY, 2009).

O glicerol é coproduto do biodiesel. O mesmo é comercializado como matéria-prima para as indústrias de alimentos, cosméticos, fármacos e outros. Para o glicerol ser utilizado, é necessária a purificação do mesmo, sendo que, esse processo encarece o custo do produto final. Devido ao aumento da produção de biodiesel nos últimos anos, têm-se gerado um volume de glicerol muito superior ao utilizado pelo mercado atualmente (PINHEIRO; CÉSAR; BATALHA, 2010).

Segundo Knothe et al. (2006), dos produtos formados na reação de transesterificação do biodiesel, aproximadamente, 10% é glicerol. Esse valor depende da quantidade de álcool e catalisador utilizado no processo. Estima-se que por ano é gerado cerca de 700 mil toneladas de glicerol no mundo (PINHEIRO; CÉSAR; BATALHA, 2010).

Devido ao volume de óleo residual gerado atualmente e a quantidade de glicerol produzida pelo processo de transesterificação do biodiesel, o objetivo deste trabalho foi produzir biodiesel a partir do óleo residual de fritura visando reduzir a geração de glicerol. Para isso, testou-se diferentes concentrações de catalisadores (metilato de sódio, hidróxido de sódio e mistura de ambos), juntamente com 50 gramas (g) de metanol na reação de transesterificação.

No biodiesel produzido foram realizadas análises de teor de umidade, teor de ésteres, massa específica a 20 °C e o índice de acidez. Os resultados destas análises foram comparados às normas exigidas pela Resolução nº 45/2014 da ANP.

Os resultados mostraram que é possível reduzir dois problemas ambientais. O descarte correto do óleo residual e a diminuição do glicerol, concomitante à produção de um biocombustível (biodiesel). Além disso, ressalta-se que o biodiesel pode ser utilizado como substituto do óleo diesel ou conjuntamente em pequenas proporções, sem a necessidade de modificar os motores.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivos gerais

Avaliar a produção de biodiesel aliada à redução de glicerol, em escala laboratorial, através do processo de transesterificação, utilizando como matéria-prima o óleo residual de fritura.

2.2 Objetivos específicos

- Testar diferentes concentrações de catalisadores (metilato de sódio, hidróxido de sódio e mistura de ambos), com o objetivo de encontrar as concentrações ideais para a redução do glicerol.
- Verificar a qualidade do biodiesel produzido em relação aos parâmetros de teor de umidade, teor de ésteres, índice de acidez e massa específica a 20 °C, comparando com o determinado pelas normas da Resolução nº 45/2014 da ANP.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Matriz energética

Matriz energética é toda energia disponível que pode ser transformada, distribuída e consumida para o desenvolvimento de um país. Também é definida como uma representação da oferta de recursos energéticos de uma região ou país (ARCADIS, 2010).

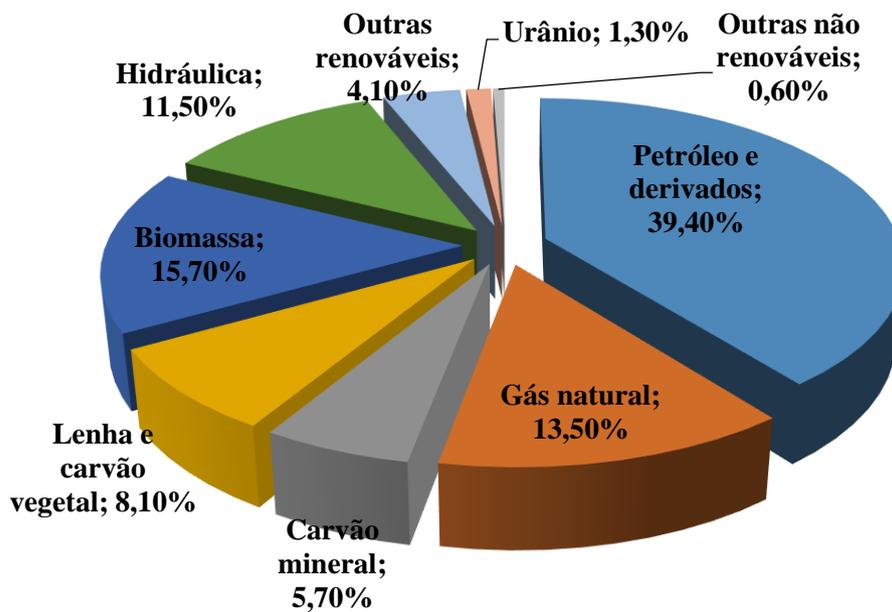
Ao longo dos anos, devido ao desenvolvimento econômico, o consumo dos combustíveis fósseis aumentou significativamente, e a preocupação com a energia tornou-se o assunto principal da agenda mundial. Nesse contexto, os países que buscam outras formas de energias, mais baratas e com baixo impacto ambiental, possuem vantagens na matriz energética (TOLMASQUIM; GUERREIRO; GORINI, 2007).

O Brasil, comparado com outros países, possui privilégios na área renovável da matriz energética, pois possui abundância de recursos naturais (água, terra, vento e sol). Mesmo tendo disponível em seu território todas essas riquezas naturais, são os recursos hídricos que o Brasil mais utiliza na geração de energia (BIELSCHOWSKY, 2012).

Na matriz energética brasileira, a energia proveniente de hidrelétricas é considerada renovável. Mas, se for considerado todos os impactos causados direta e indiretamente na vida das pessoas e no meio ambiente para a sua instalação, ela se apresenta impactante (CRUZ; SILVA, 2010). No Brasil, cerca de 65,2% da energia elétrica provém das hidrelétricas (MME/EPE, 2015).

Segundo o Balanço Energético Nacional (BEN) de 2015, que tem 2014 como ano base, realizado pela Empresa de Pesquisa Energética (EPE) em parceria com o Ministério de Minas e Energia (MME), as energias renováveis, correspondem a 39,4% da matriz nacional, muito acima da média mundial, que é de 13%. O mesmo estudo detalha a oferta interna de energia no Brasil em 60,6% proveniente de recursos não renováveis. No Gráfico 1 encontra-se representada a distribuição da oferta interna de energia no Brasil.

Gráfico 1 – Distribuição da oferta interna de energia no Brasil



Fonte: BEN, 2015.

O BEN (2015) ainda apresenta os principais consumidores de energia do país, sendo eles: Indústrias 32,9%, transportes 32,5%, residências 9,3%, setor energético 10,3%, agropecuária 4,2%, serviços 4,7%, e 6,0% são desperdícios de produção e distribuição de energia.

De acordo com o Plano Decenal de Expansão de Energia (PDE), publicado em 2015, em 2024 a matriz energética renovável do Brasil aumentará consideravelmente, devido à diversidade e à disponibilidade dos recursos naturais, que podem ser convertidos em combustíveis ou usados na geração de energia. Na geração de energia em 2024, ressalta-se a energia hidráulica, solar e eólica. Já no quesito dos biocombustíveis destaca-se o biodiesel,

com um aumento de 4,3 bilhões de litros em 2015 para 5,6 bilhões de litros em 2024 (MME/EPE, 2015).

3.2 Combustíveis fósseis

Os combustíveis fósseis são vitais para as necessidades globais de energia, respondendo por mais de 80% do consumo mundial de energia primária. Pesquisas recentes apontam para um crescimento contínuo da procura por combustíveis fósseis num futuro próximo. Estes estudos tecem uma série de fatores, incluindo a demanda, o desenvolvimento de novas tecnologias e a capacidade de produção (MOHR et al., 2015).

Combustíveis fósseis são formados basicamente de compostos de carbono a partir da decomposição de materiais orgânicos, da pressão e da temperatura, num longo espaço de tempo, e utilizados para potencializar a combustão. São considerados recursos naturais não renováveis, ainda que continuem a serem formados na natureza (REIS; BARROS, 2012).

Os combustíveis fósseis, por serem limitados, possuem um maior valor econômico. No entanto, existem diferentes pontos de vista sobre este fenômeno na esfera científica, opondo-se geólogos e economistas convencionais. Os geólogos argumentam que os fatores geológicos determinam um pico na extração de cada recurso e que a tecnologia pode apenas modificar um pouco a situação, mas não sem ocasionar fortes prejuízos econômicos. No entanto, os economistas convencionais afirmam que os mecanismos de mercado e a engenhosidade humana são capazes de transformar os recursos em reservas e encontrar fontes alternativas de energia para substituir os combustíveis fósseis, evitando assim as restrições e não afetando o Produto Interno Bruto (PIB) de crescimento econômico (PEREZ et al., 2014).

Com a recente descoberta da camada pré-sal, o Brasil despontou como um dos grandes produtores mundiais de petróleo e gás. De acordo com o Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (2014), a produção nacional em 2013 de petróleo foi de 738,7 milhões de barris, e a produção de gás natural foi de 28,2 bilhões de metros cúbicos (m³) (ANP/MME, 2014).

3.2.1 Impacto ambiental decorrente dos combustíveis fósseis

O problema da poluição do ar atingiu limites considerados perigosos, tanto para a saúde dos seres humanos, quanto para o ambiente que os rodeia. Esta situação é a consequência da mudança contínua e abundante da atmosfera, causada por produtos de combustão, fornecidos pelos sistemas de energia, que usam, em especial, os combustíveis fósseis (NICOLETTI et al., 2015).

Desde o início da era industrial, a humanidade tem emitido grandes quantidades de gases de efeito estufa e outros gases reativos para a atmosfera. Esses gases poluentes têm aumentado visivelmente a concentração de dióxido de carbono (CO_2). Em decorrência das emissões, da globalização e de outras perturbações antrópicas, a temperatura média aumentou cerca de $0,81^\circ\text{C}$ no último século (CHIARI; ZECCA, 2011).

Devido ao crescimento da população e ao progresso industrial, os níveis de emissões vêm aumentando proporcionalmente. Existem cerca de 3.000 diferentes compostos detectados na atmosfera procedentes da ação humana e natural. Dentre eles destaca-se o monóxido de carbono (CO), o dióxido de enxofre (SO_2), o ozônio (O_3), material particulado (MP) e óxidos de nitrogênio (NO_x) (GUARIEIRO; VASCONCELLOS; SOLCI, 2011).

A poluição causada pelas emissões veiculares tem ganhado bastante atenção. Os compostos orgânicos voláteis (COV) possuem elevada reatividade, contribuindo para a formação do ozônio. E os materiais particulados afetam a saúde humana danificando o sistema respiratório, causando doenças como a asma e a bronquite (GUARIEIRO; VASCONCELLOS; SOLCI, 2011).

A poluição atmosférica não interfere somente o local em que ocorrem as emissões, mas também atinge fronteiras regionais e nacionais, através das correntes de ar. Estas correntes carregam as partículas e gases, que são os principais causadores de fumaça-neblina (*smog*) e da chuva ácida, levando-os a grandes distâncias (DRUMM et al., 2014).

O Brasil possui uma das maiores taxas mundiais de crescimento de emissões de CO_2 , devido ao grande consumo dos combustíveis fósseis, pelas indústrias e pelos automóveis movidos a combustão interna. Por isso, há uma necessidade de novas políticas públicas,

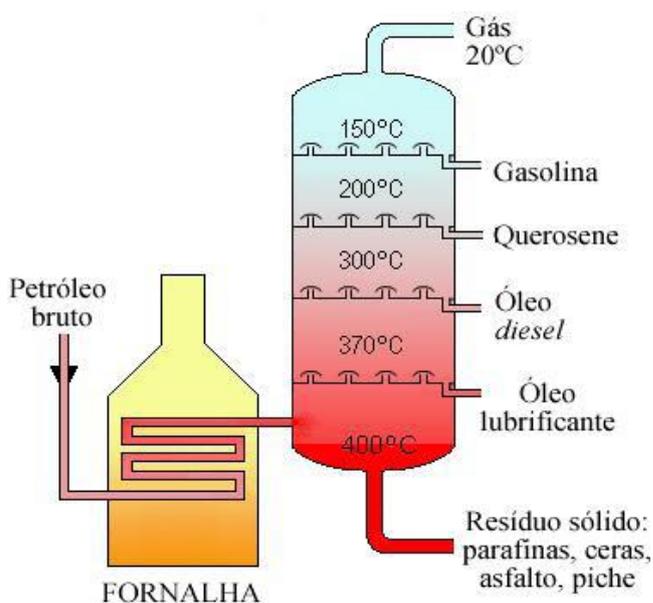
visando à alteração dessa situação, pois além de os combustíveis fósseis serem um recurso limitado, também prejudicam o clima e interferem diretamente na saúde humana e no meio ambiente (PINTO, 2005).

3.3 Óleo diesel

O óleo diesel faz parte dos combustíveis fósseis. É composto principalmente de hidrocarbonetos, que são compostos orgânicos formados por carbono e hidrogênio, e em pequenas quantidades por átomos de enxofre, oxigênio, metais e nitrogênio (FERREIRA et al., 2008).

O diesel é um componente derivado do petróleo. Para ser produzido, o petróleo é dividido em frações, separando os hidrocarbonetos complexos em misturas simples, através da destilação fracionada. Para ocorrer o processo de separação, o petróleo é posto numa fornalha, aonde é aquecido e transformado em gás. Após segue para a torre de destilação, que possui distintos níveis, cada nível apresenta diferentes temperaturas que vão reduzindo conforme aumenta a altura da torre. Quando o gás passa por um nível que possui a temperatura mais baixa que o seu ponto de ebulição, ele é liquefeito, e o seu produto é coletado nesta altura da torre (CAETANO, 2013). A Figura 1 demonstra o procedimento.

Figura 1 – Representação da destilação fracionada do petróleo



Fonte: CAETANO, 2013.

Hoje em dia, os motores a diesel são parte do eixo da indústria no mundo, proporcionando alto torque e durabilidade. Os motores a diesel dominam setores como o transporte rodoviário, ferroviário, militar, agrícola, de construção, de mineração, marítimo e de produção (ÖZENER et al., 2014).

3.4 Biodiesel

O termo “biodiesel” foi definido pela *American Society for Testing and Materials* (ASTM) como um éster monoalquílico de ácidos graxos derivado de matérias-primas renováveis, como os óleos vegetais. O termo “bio” indica a fonte biológica do biodiesel, em contraste com o convencional diesel. O biodiesel é um líquido com uma leve cor amarelo escuro. Tem um ponto de ebulição superior a 200 °C, ponto de inflamação entre 145 °C e 175°C, destilação entre 195 °C e 325 °C, pressão de vapor inferior a 5 °C, e é insolúvel em água (YAAKOB et al., 2013).

O biodiesel tem atraído considerável atenção nos últimos anos, devido ao seu baixo impacto ambiental. Ele se tornou parte integrante da discussão sobre energia renovável por possuir diversas vantagens em termos de flexibilidade e aplicabilidade (PATEL et al., 2014).

Por ser um recurso renovável, o biodiesel possui características químicas desejáveis, tais como: carbono neutro, biodegradabilidade, além de apresentar baixas emissões de poluentes e não ser tóxico. O biodiesel apresenta carbono neutro, pois com a queima do biodiesel nos motores é liberado o CO₂, e o mesmo é absorvido no crescimento das plantas (TEIXEIRA; TAOUIL, 2010). O biodiesel pode ser utilizado em qualquer motor a diesel convencional (YAAKOB et al., 2013).

Na tentativa de encontrar um combustível proveniente da biomassa renovável para a substituição do óleo diesel, o biodiesel ajustou-se perfeitamente, pois possui características físico-químicas parecidas com as do óleo diesel. Pode ser utilizado nos motores a diesel, puro ou misturado, sem a necessidade de adaptações (TEIXEIRA; TAOUIL, 2010).

Nas vantagens ambientais do biodiesel em comparação com o óleo diesel, evidencia-se a ausência de compostos aromáticos e enxofre, conferindo uma queima mais limpa, livre da formação de SO₂ e sem a presença de substâncias cancerígenas. O biodiesel possui uma

composição mais homogênea em relação ao diesel e, em função disso, sua utilização reduz em até 45% as emissões de materiais particulados e até 47% de CO. Dentre as vantagens técnicas do biodiesel, destaca-se pelo maior ponto de fulgor, viscosidade favorável para a combustão dos motores a diesel, elevado número de cetano que favorece a ignição dos motores e capacidade lubrificante excelente, propiciando maior durabilidade aos motores e equipamentos (ARZANI; GOMES; PEREIRA, 2013).

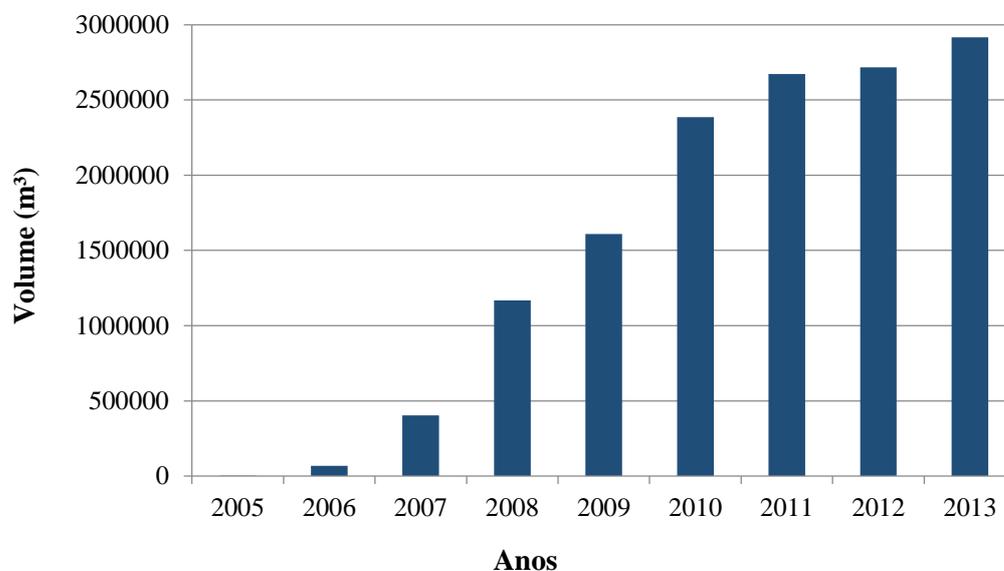
Os motores movidos a combustíveis híbridos apresentam o mesmo desempenho dos motores alimentados a diesel puro. Na adição de 2% a 5% de biodiesel no óleo diesel, observa-se uma melhora nos motores, devido ao aumento da lubrificação, mas quando a adição é maior (50% por exemplo), verifica-se uma redução na potência. Isso acontece devido à presença no óleo diesel de alguns elementos químicos que auxiliam no poder calorífico, e que não estão presentes no biodiesel, e para neutralizar a perda de energia, ocorre um aumento no consumo do combustível (MME, 2007).

O uso do biodiesel e do etanol destacou o Brasil como o maior produtor e consumidor de biocombustíveis. Os agricultores beneficiaram-se com a situação, pois o consumo do biodiesel estimulou a formação de consórcios e cooperativas entre os produtores de plantas oleaginosas (MME, 2004).

No Brasil, o biodiesel é comprado através de leilões realizados pela ANP. É lançado um edital com as características que o biodiesel deve apresentar e a quantidade em m³. Os leilões são feitos através de um programa de licitações do Banco do Brasil. No leilão, a ANP anuncia um preço máximo por unidade de biodiesel e as empresas podem expor até três ofertas individuais de preços, especificando a quantidade e o local de entrega. No final do leilão a ANP divulga os resultados em seu *site* (ABREU; OLIVEIRA; LEAL, 2012).

A produção de biodiesel no Brasil em 2013 foi de 2,9 milhões de m³, sendo que a região Centro-Oeste do Brasil foi a maior produtora, com uma produção de 1,2 milhões de m³, seguida pela região Sul, com um volume de 1,1 milhão de m³. Analisando a produção de biodiesel por estados, o Rio Grande do Sul foi em 2013 o maior produtor de biodiesel com 883,3 mil m³, seguido por Goiás com 575,7 mil m³ (ANP, 2014). O Gráfico 2 mostra a evolução da produção de biodiesel no Brasil de 2005 a 2013.

Gráfico 2 – Evolução da produção de biodiesel, em volume (m³), no Brasil entre os anos de 2005 a 2013



Fonte: ANP, 2014.

Barros, Alves e Osaki (2009) pesquisaram o custo total da produção do biodiesel no Brasil, entre os anos de 2006 a 2007, analisando as despesas de mão-de-obra, maquinário, catalisador, álcool, matéria-prima, eletricidade, uso da terra, serviços e manutenção. O estudo mostrou que o custo da produção do biodiesel se encontra entre R\$1,00 e R\$2,50 por litro.

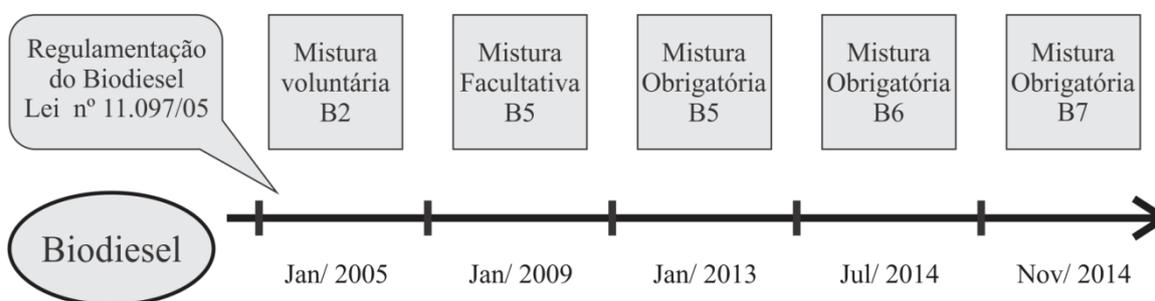
3.4.1 Biodiesel B2, B5, B7, B100

Para assegurar a qualidade do biodiesel, foi criada uma série de normas técnicas: a Norma Europeia EN 14214 do *Comité Européen de Normalisation* (CEN), a norma ASTM D6751 Internacional, da *American Society for Testing and Materials* (ASTM), e a norma da ANP, padrão brasileiro (PARDO; IRAZOQUE; SUÁREZ, 2013).

A ANP denomina Bx para a mistura de diesel com um percentual de biodiesel, por exemplo, B2, B5, B7. O B100 corresponde ao biodiesel puro (100%), sem a adição no óleo diesel (GUARIEIRO et al., 2008).

A Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005, estabelece a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira, classificando-o como um biocombustível proveniente da biomassa renovável. A sua utilização é permitida, conforme regulamento, em motores de combustão interna ou de ignição por compressão, e na geração de outro tipo de energia, substituindo o uso parcial ou total dos combustíveis fósseis. A Lei autorizou a adição de 2% de biodiesel no óleo diesel, sendo comercializado como Óleo Diesel B2. A mesma lei estabeleceu em 2009, a adição de 5% de biodiesel no óleo diesel, sendo obrigatório a partir de 2013, passando então de 2% a 5%, comercializando-o como Óleo Diesel B5. Em 1º de julho de 2014, o teor de biodiesel misturado no óleo diesel subiu de 5% para 6% (Óleo Diesel B6), e a partir de 1º de novembro de 2014, subiu 6% para 7% (Óleo Diesel B7). Na Figura 2, visualiza-se a evolução da regulamentação do biodiesel na matriz energética brasileira (BRASIL, Lei nº 11.097, 2005).

Figura 2 – Evolução da regulamentação do biodiesel na matriz energética brasileira.



Fonte: BRASIL, Lei nº 11.097/05.

Atualmente esses percentuais de mistura no óleo diesel atendem a frota de veículos movidos a diesel, não influenciando na potência dos motores. Entretanto, se a mistura de biodiesel for superior a B20, é necessária a modificação dos motores, a fim de evitar problemas de manutenção e desempenho. Por esta razão, combinações igual ou inferior a B20 são misturas de biodiesel comuns nos Estados Unidos, Europa e Brasil (PARDO; IRAZOQUE; SUÁREZ, 2013).

3.5 Histórico do biodiesel

Durante a Exposição Mundial de Paris em 1900, Rudolf Diesel testou óleo de amendoim num pequeno motor de ignição por compressão. Esta experiência foi bem-

sucedida, mas poucas pessoas deram importância ao fato de que o motor utilizado para o experimento havia sido projetado para receber petróleo, mas operou com óleo de amendoim sem qualquer modificação. Nos anos de 1930 e 1940, óleos vegetais foram utilizados em situações de emergência, como substitutos do óleo diesel (ENWEREMADU; MBARAWA, 2009).

Em 1978, na África do Sul, foi utilizado óleo de girassol em motores sem nenhuma modificação. No Brasil em 1980, foram testados óleos vegetais em motores com câmara de pré-combustão (LORA; VENTURINI, 2012/a).

Ainda em 1980, Expedito José de Sá Parente, professor da Universidade Federal do Ceará, descobriu um novo combustível, derivado de óleos vegetais, o qual foi denominado de Prodiesel (primeira denominação do biodiesel), podendo ser incorporado ao diesel de petróleo em pequenas proporções, sem a necessidade de modificar os motores. Assim, em 1980, foi criada a primeira patente a nível mundial do Biodiesel, registrado pelo Instituto Nacional de Propriedade Industrial (INPI). Com isso, o Brasil implantou o programa PRODIESEL, que não prosperou por muito tempo, devido à falta de incentivo do governo e o declínio dos preços do petróleo a nível internacional (ABREU; OLIVEIRA; LEAL, 2012).

Em 1982, testou-se o óleo de fritura no diesel, empregando 95% de óleo de fritura e 5% de óleo diesel, não tendo grandes problemas em relação ao motor. O único problema notado foi a contaminação do óleo lubrificante devido a alta viscosidade dos óleos vegetais, e com isso, o óleo lubrificante teve que ser trocado em automóveis que percorreram entre 6500 e 8000 quilômetros (LORA; VENTURINI, 2012/a).

Somente em 2005 foi implantado por lei o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB), que analisa a produção do biodiesel de diversas fontes oleaginosas, garantindo preços competitivos, promovendo a inclusão social e a implantação de um programa sustentável. Deste programa derivou a Lei nº 11.097, atualmente em execução (SILVA; FREITAS, 2008).

3.6 Matérias-primas para a produção do biodiesel

O biodiesel é obtido a partir de fontes naturais e renováveis. Na transesterificação do biodiesel são utilizados óleos vegetais e gorduras animais. Entre os óleos vegetais destacam-se os óleos de soja, dendê, algas, sementes de girassol, castanha do Pará, amendoim, coco, castanha de caju, buriti, macaúba, pinhão manso, jojoba, babaçu, algodão, canola, pequi, mamona, entre outros. Também é possível a utilização do óleo residual de fritura (ABREU; OLIVEIRA; GUERRA, 2010).

Na extração do óleo vegetal das plantas oleaginosas, é utilizada uma prensa que esmaga as sementes, grãos e amêndoas. As sobras (bagaço) são aproveitadas para a geração de energia térmica, através de sua queima (ABREU; OLIVEIRA; LEAL, 2012).

A produção de biocombustíveis de primeira geração, cuja matéria-prima é de culturas agrícolas, utilizadas para fins nobres, como no preparo de alimentos, cosméticos e fármacos, tem um efeito negativo se as mesmas forem utilizadas para outras finalidades. Entretanto, o uso de culturas de biomassa produzida a partir de terras não agrícolas como matéria-prima para a produção de biocombustíveis de segunda geração, não afeta a segurança alimentar, sendo mais favorável ao meio ambiente do que os de primeira geração. Ou seja, a produção de biocombustível sustentável será melhor alcançada, utilizando os biocombustíveis de segunda geração (MOHAMMADSHIRAZI et al., 2014).

A Figura 3 exibe as principais regiões do Brasil com capacidade de produção de matérias-primas do biodiesel. A mesma mostra que a soja está presente nas cinco regiões brasileiras e a mamona só não é encontrada na região Sul do País devido ao aspecto climático que a mesma apresenta (ABREU; OLIVEIRA; LEAL, 2012).

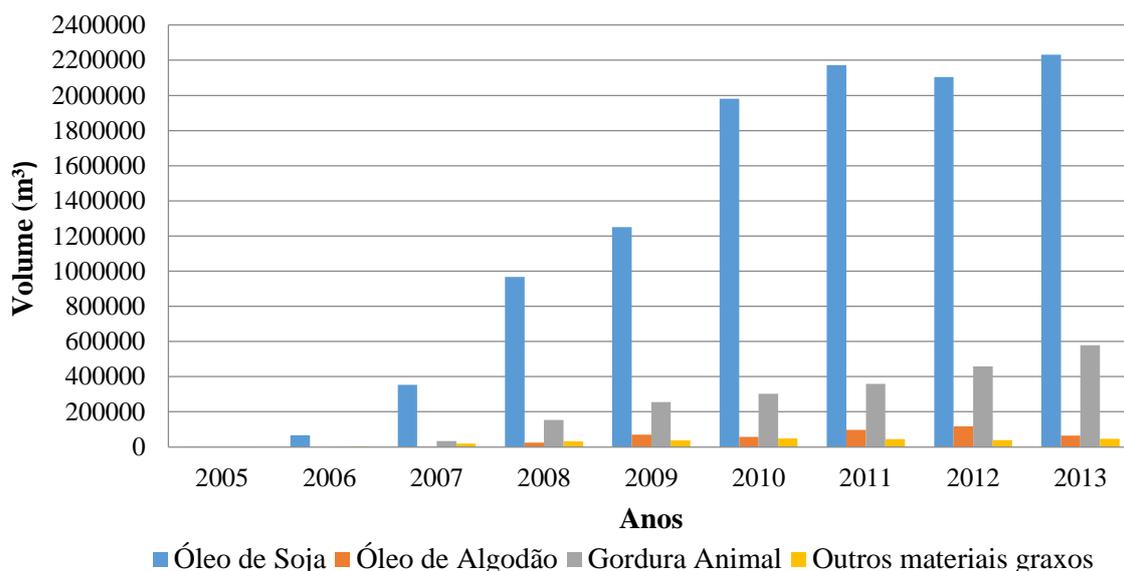
Figura 3 – Principais regiões do Brasil com potencial para a produção das matérias-primas do biodiesel



Fonte: ABREU; OLIVEIRA; LEAL, 2012.

Conforme dados da ANP, em 2013 o óleo de soja foi a matéria-prima mais utilizada na fabricação do biodiesel (B100), representando 76,4% do total da produção de biodiesel. Em seguida aparece a gordura animal (porco, frango e bovina), como matéria-prima mais utilizada, equivalente a 19,8% do total, após destaca-se o óleo de algodão com 2,2% do total e por último, outros materiais graxos, com 1,6% do total. São considerados outros materiais graxos o óleo de palma, óleo de amendoim, óleo de girassol, óleo de mamona, óleo de sésamo, óleo de nabo-forrageiro e óleo de fritura usado (ANP, 2014). O Gráfico 3 apresenta as principais matérias-primas utilizadas na produção do biodiesel (B100), do ano de 2005 até 2013, segundo a ANP.

Gráfico 3 – Principais matérias-primas utilizadas na fabricação do biodiesel de 2005 a 2013, em relação ao volume (m³) produzido



Fonte: ANP, 2014.

No Brasil, a soja é a única matéria-prima do biodiesel que possui infraestrutura de produção, transporte e distribuição, dispondo de um preço acessível no mercado nacional e internacional. Já a nível mundial, o óleo de palma (dendê) é o mais utilizado na produção do biodiesel, pois além de produzir uma grande quantidade de óleo, os seus resíduos são reaproveitados (ABREU; OLIVEIRA; GUERRA, 2010). Na Tabela 1 estão as características das principais matérias-primas utilizadas na produção do biodiesel.

Tabela 1 – Características das principais matérias-primas do biodiesel

Matérias-primas	Produtividade (t de óleo/ha.ano)	Área necessária (ha) para o cultivo de 1000t de óleo
Mamona	0,7	1.429
Soja	0,6	2.000
Amendoim	0,7	1.429
Babaçu	0,12	8.333
Dendê	5,0	200

Fonte: ABREU; OLIVEIRA; GUERRA, 2010.

As algas estão sendo estudadas como matéria-prima na fabricação do biodiesel, pois elas apresentam uma produtividade maior em comparação às matérias-primas tradicionais. Elas possuem facilidade de crescimento, absorvem o CO₂ e o transformam em oxigênio, são

ricas em óleo (lipídios), podem ser cultivadas em lagoas, piscinas ou em fotobiorreatores, produzem grandes quantidades por hectare nos doze meses do ano, e não são usadas como alimento. O ponto negativo do biodiesel de algas é que o custo para a extração do óleo das mesmas, que corresponde a um valor cerca de 20 vezes maior que o do óleo de soja (TAPANES et al., 2013).

3.7 Óleo residual de fritura

Razões econômicas têm sido os principais obstáculos na comercialização do biodiesel, pois dependendo da matéria-prima utilizada, o seu preço é maior que o do diesel de petróleo. O custo da matéria-prima corresponde em 70% a 95% do preço do biodiesel, quer seja de óleo vegetal ou de gordura animal. Em uma tentativa de melhorar a sua viabilidade econômica, tem sido considerado o óleo de cozinha usado, pois o mesmo está disponível a um preço razoável ou mesmo gratuito. A aplicação do óleo de cozinha usado como matéria-prima na produção de biodiesel é compreendida como uma forma de reduzir efetivamente o custo de produção do biodiesel (ULLAH; BUSTAM; MAN, 2015).

O óleo residual de fritura é o óleo que foi utilizado na preparação de alimentos e já não é mais adequado para o consumo humano. Tem sido utilizado na alimentação de animais, na fabricação de sabão e nas indústrias de oleoquímicas. Mas, mesmo com a reutilização do óleo residual, grande parte é lançada no ambiente, caracterizando um grande problema ambiental, pois polui a água e o solo. A descarga dos mesmos para os esgotos acarreta bloqueios das tubulações, e se despejado em aterros sanitários ou em estações de tratamento de esgotos, gera problemas de operação (PARDO; IRAZOQUE; SUÁREZ, 2013).

A quantidade de óleo residual de fritura disponível depende do consumo do óleo vegetal fresco. Países da União Europeia geram um milhão de toneladas de óleo residual por ano. O Reino Unido e Canadá produzem anualmente 0,2 e 0,135 milhões de toneladas de óleo residual, respectivamente. A geração anual da China e do Japão é estimada em cerca de 4,5 e 0,6 milhões de toneladas, respectivamente (HAMZE; AKIA; YAZDANI, 2015).

No processo de fritura, o óleo é aquecido entre 160 e 220 °C, por um longo período de tempo e, além disso, o mesmo óleo é utilizado várias vezes, principalmente por razões econômicas. O uso contínuo do óleo provoca alterações no seu aspecto físico-químico, entre

eles destaca-se: aumento da viscosidade, mudança de cor, aumento do calor específico, aumento da acidez, formação de espuma, diminuição do número de iodo e mudança na tensão superficial (DIB, 2010).

O óleo durante a fritura é submetido a várias reações químicas, tais como a polimerização, a hidrólise e a oxidação. Isso ocorre devido à reação do óleo a luz, ao calor e ao oxigênio. Esse processo forma diferentes compostos químicos, tais como: dímeros, polímeros, triacilgliceróis oxidados, diglicerídeos e ácidos graxos (ULLAH; BUSTAM; MAN, 2015).

Com o emprego do óleo residual de fritura na produção do biodiesel, deve-se considerar a quantidade de composto polar que o óleo de cozinha usado apresenta, principalmente de ácidos graxos livres, uma vez que esses compostos irão afetar significativamente a reação de transesterificação. O óleo refinado contém geralmente menos do que 0,5% de ácidos graxos livres, já o óleo residual de fritura varia entre 0,5% e 15% de ácidos graxos livres (LAM; LEE; MOHAMED, 2010).

A utilização do óleo residual de fritura na produção de biodiesel possui três vantagens. A primeira é a destinação adequada de um resíduo, a segunda é o preço do óleo residual, e a terceira é a dispensa de extração do óleo (CHRISTOFF, 2006).

3.8 Produção de biodiesel

O biodiesel é denominado de éster metílico de ácido graxo, sendo produzido a partir de uma reação química e constituído por moléculas de oxigênio, carbono e hidrogênio. O radical R representa a cadeia carbônica e R' as cadeias carbônicas de ácidos graxos (TEIXEIRA; TAOUIL, 2010). Na Figura 4 está representada a estrutura molecular do biodiesel.

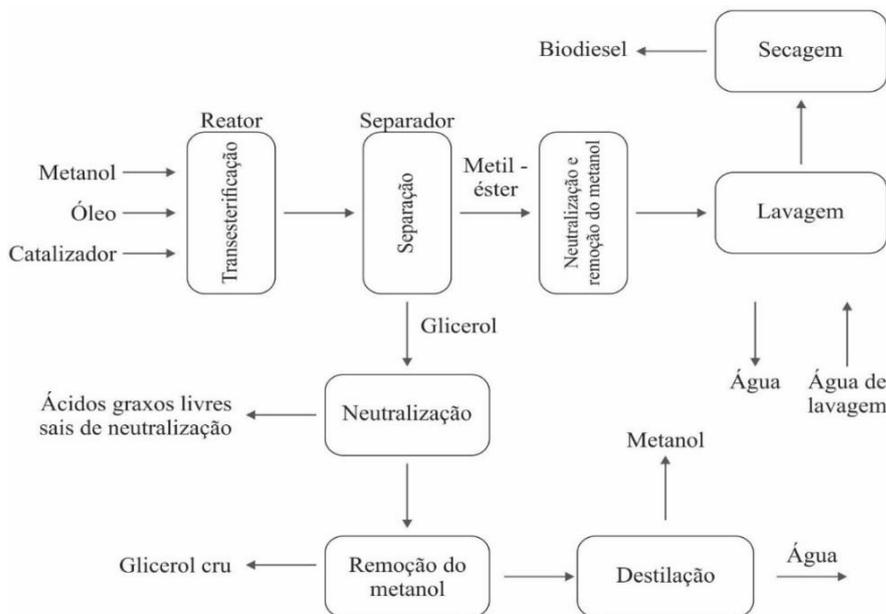
Figura 4 – Estrutura molecular do biodiesel



Vários métodos são utilizados na síntese do biodiesel, por exemplo, a microemulsificação, a pirólise e a transesterificação. Na microemulsificação é misturado um álcool com baixo peso molecular que reduz a viscosidade dos óleos vegetais, formando ésteres e glicerol. Já na pirólise ocorre o craqueamento das moléculas de glicerol sob altas temperaturas, formando ésteres (KNOTHE et al., 2006).

O processo mais utilizado na produção de biodiesel é a transesterificação, que envolve o óleo vegetal e um álcool na presença de um catalisador para produzir o metil-éster (biodiesel) e o glicerol. (ULLAH; BUSTAM; MAN, 2015). A Figura 5 mostra o fluxograma com as etapas da produção do biodiesel pela transesterificação.

Figura 5 – Fluxograma com as etapas da produção de biodiesel por transesterificação



Fonte: LORA; VENTURINI, 2012/a.

3.8.1 Reação de transesterificação

A conversão de triacilglicerol em ésteres metílicos ou etílicos é realizada utilizando a reação de transesterificação. A transesterificação é uma reação de equilíbrio e é reversível durante o tempo em que o óleo é convertido para biodiesel e glicerol (HAMZE; AKIA; YAZDANI, 2015). A reação de transesterificação é reversível, porque o excesso de álcool desloca o equilíbrio para o lado do produto (CHISTI, 2007).

Existem dois métodos de transesterificação, que são: com catalisador e sem catalisador. A utilização de diferentes tipos de catalisadores melhora a taxa e o rendimento do biodiesel. Catalisadores homogêneos podem ser catalisadores básicos, tais como hidróxido de sódio (NaOH) e hidróxido de potássio (KOH), catalisadores ácidos, tais como ácido sulfúrico, fosfórico e clorídrico, e catalisadores enzimáticos, por exemplo as lipases. Catalisadores básicos são preferidos sobre catalisadores ácidos, porque eles possuem uma maior eficiência catalítica, um custo mais baixo, e menor temperatura de reação e pressão. No entanto, os catalisadores básicos podem reagir com os ácidos graxos livres presentes na matéria-prima durante a transesterificação, resultando na formação de sabão por saponificação, o que pode consumir o catalisador e reduzir a sua eficiência (DEMIRBAS, 2009).

Os catalisadores NaOH e KOH são, em geral, os mais utilizados nas indústrias, pois são capazes de catalisar a reação a baixa temperatura e a baixa pressão atmosférica, apresentando uma elevada conversão de ésteres num tempo mínimo, são mais viáveis economicamente e amplamente disponíveis. A velocidade da reação catalisada por base seria 4000 vezes mais rápida em comparação com um catalisador ácido. O catalisador básico é utilizado preferencialmente em óleo vegetal refinado, com valores de ácidos graxos livres menores do que 0,5 % (LAM; LEE; MOHAMED, 2010).

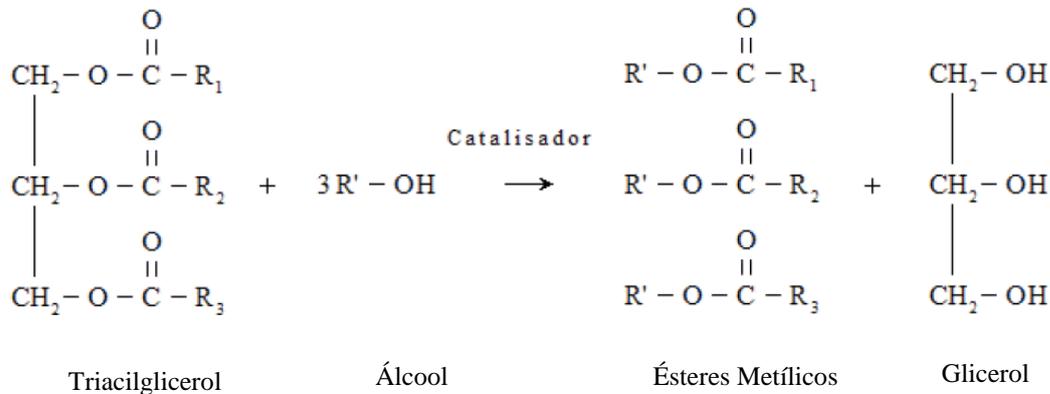
Estudos realizados por Vicente, Martínez e Aracil, (2004) sugerem o uso de catalisadores de metóxido de base (metóxido de sódio e de potássio), para a produção de biodiesel a partir de óleo residual, por que as estruturas dos mesmos não possuem íons de hidroxila (OH), grupo necessário para a saponificação. Já os hidróxidos apresentam os íons de hidroxila, o que provoca a saponificação dos triglicerídeos, diminuindo o rendimento dos ésteres. Como desvantagem, os metóxidos apresentam dificuldade de manipulação pois são mais higroscópicos que os hidróxidos, além de serem mais caros (SILVA FILHO, 2010).

Na transesterificação podem ser utilizados diferentes tipos de álcoois como: metanol, etanol, propanol e butanol. A aplicação do metanol é a mais viável devido ao seu baixo custo, bem como vantagens químicas, tais como: possuir um álcool de cadeia mais curta e ser polar (KIAKALAEH; AMIN; MAZAHARI, 2013).

O processo de transesterificação começa com uma sequência de três reações reversíveis consecutivas, em que os triacilgliceróis são convertidos em diacilgliceróis, os

diacilgliceróis são convertidos em monoacilgliceróis e os monoacilgliceróis são convertidos em glicerol. Ou seja, uma molécula de triacilglicerol reage com três moléculas de álcool para produzir três moléculas de éster metílico (biodiesel) e uma molécula de glicerol (YAAKOB et al., 2013). A Figura 6 mostra a reação que ocorre na transesterificação.

Figura 6 – Reação de transesterificação



Fonte: DIB, 2010.

O processo de transesterificação é influenciado por vários parâmetros operacionais, tais como: a temperatura da reação, o tipo e a concentração do catalisador, o tipo e a concentração do álcool, o tempo da reação, a velocidade de agitação e a quantidade de água e de ácidos graxos livres do óleo residual (HAMZE; AKIA; YAZDANI, 2015).

3.8.2 Separação de fases

Os produtos derivados da reação de transesterificação são o éster bruto e o glicerol. O éster bruto pode possuir o excesso de metanol que não reagiu com o óleo, resíduos de catalisador, sabão e glicerol. Os métodos mais utilizados na separação do glicerol e do éster bruto são a decantação e a centrifugação (BERRIOS et al., 2011).

Na separação por decantação, a mistura de ésteres e glicerol é colocada em tanques, e deixada em repouso por 24 horas aproximadamente. Após é retirada a fase mais pesada, o glicerol bruto. Esse tipo de separação é mais barato que os outros, porém o procedimento é muito lento (GOMES et al., 2011).

Na separação por centrifugação, os produtos derivados da transesterificação são colocados em uma máquina centrífuga, a uma certa velocidade e por um determinado tempo, aonde ocorre a separação das fases por diferentes densidades. A fase que possui maior densidade é o glicerol bruto, e a fase menos densa são os ésteres metílicos ou etílicos (GOMES et al., 2011).

Algumas vantagens no processo de separação por centrifugação se destacam, entre elas: a separação de pequenos componentes, geração de poucos resíduos e ocupação de um pequeno volume na planta industrial. Todavia, as centrífugas são aparelhos caros, não possuem muitos estágios e apresentam um alto custo de manutenção e operação (STELUTI 2007).

3.8.3 Recuperação do álcool, do glicerol e dos ésteres

Após a separação das fases, ocorre a recuperação do álcool do glicerol e dos ésteres. O glicerol é submetido a um processo de evaporação, aonde as substâncias são expostas ao ponto de ebulição da água, extraindo da glicerina a água e o álcool. Os vapores resultantes do processo são condensados. Da mesma forma ocorre a recuperação do álcool dos ésteres (CÂMARA et al., 2011).

O álcool é desidratado por meio da destilação, sendo submetido ao ponto de ebulição do álcool, ocorrendo assim a separação água/álcool, sendo possível a reutilização do mesmo no processo. A desidratação do metanol é simples, sua volatilidade é bastante eficiente, pois na destilação do metanol não existe o fenômeno da azeotropia (ponto de ebulição constante), que dificulta a separação do álcool. Já na desidratação do etanol ocorre o contrário, pois no etanol existe o fenômeno de azeotropia que dificulta a separação (PARENTE, 2003).

A purificação dos ésteres ocorre por lavagem com água, onde pequenas quantidades de resíduos e glicerina são eliminadas. A água é adicionada aos ésteres, e essa mistura é posta em agitação por alguns minutos. Posteriormente, a mesma é submetida à destilação para a eliminação da água. Deste processo resulta o biodiesel (CÂMARA et al., 2011).

A lavagem do glicerol bruto é realizada por destilação a vácuo, aonde o mesmo é submetido a uma temperatura de 160 °C a 180 °C resultando em um produto limpo e transparente denominado de glicerina destilada (PARENTE, 2003).

3.8.4 Glicerol

O glicerol é derivado da palavra grega *glykys* (doce), e é um álcool trihidroxilado. É um líquido viscoso, sem cheiro e com um gosto doce. O glicerol ocorre em formas combinadas, nos óleos graxos de animais e vegetais e nos glicerídeos, e é recuperado na produção de biodiesel e na produção de ácidos graxos (KNOTHE et al., 2006).

A denominação “glicerol” dá-se ao componente químico 1-2-3-propanotriol. Já o termo “glicerina” refere-se ao glicerol destilado com 95% de pureza. A glicerina difere-se do glicerol pela cor, odor e pureza. Sendo assim, o composto formado pela produção de biodiesel é o glicerol, pois o mesmo é misturado com impurezas como a água, o catalisador, o álcool e outros (LORA; VENTURINI, 2012/b).

Há diferentes níveis de pureza do glicerol. Uma delas deriva da destilação sob pressão reduzida, resultando na glicerina destilada ou bidestilada, com 96% de pureza. A outra ocorre posteriormente a primeira, através da destilação secundária em coluna recheada, resultando numa glicerina com 99,8 a 99,0% de pureza, denominada de glicerina farmacêutica (LORA; VENTURINI, 2012/b).

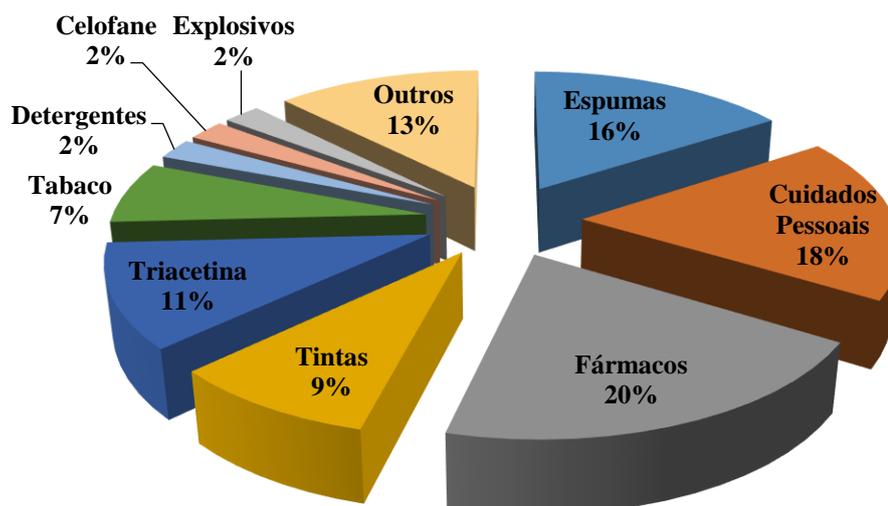
O glicerol bruto possui nutrientes como: o fósforo, nitrogênio, sódio, magnésio e enxofre, que podem ser absorvidos por microorganismos em processos fermentativos, beneficiando seu crescimento. O glicerol também é uma grande fonte de carbono para bactérias anaeróbias e aeróbias. Pode ser usado como fonte de incremento na biomassa, por exemplo, na produção de energia e biocombustíveis (RIVALDI et al., 2008).

Existem diferentes procedimentos em que o glicerol pode ser produzido, entre elas estão a fabricação de sabão, a produção de ácidos graxos e de biodiesel. A produção de biodiesel é uma das fontes que atualmente vêm ganhando mais destaque, pois com a sua expansão, conseqüentemente aumentou-se a produção de glicerol. Com a superprodução do

glicerol, o preço do mesmo caiu significativamente, enquanto que o custo de purificação permaneceu elevado (MOHAMMADSHIRAZI et al., 2014).

Com isso, a produção de glicerol já é muito maior do que o necessário para as indústrias. O glicerol é usado como matéria-prima e reagente químico nas indústrias de cosméticos, tabaco, alimentos, espumas, cuidados pessoais, fármacos, tintas, triacetina, detergentes, celofane, explosivos e outros (BEATRIZ; ARAÚJO; LIMA, 2011). O Gráfico 4 mostra o volume e os usos industriais do glicerol.

Gráfico 4 – Proporção das utilizações e usos industriais do glicerol



Fonte: BEATRIZ; ARAÚJO; LIMA, 2011.

O preço do glicerol depende do seu grau de pureza. Segundo Beatriz, Araújo e Lima (2011), o preço de mercado do glicerol bruto em 2008 estava na média de R\$ 105,00 por tonelada. Já o preço da glicerina bidestilada se encontrava em torno de R\$ 2.100,00 por tonelada e a farmacêutica era vendida por R\$ 2.500,00 a tonelada.

3.8.5 Especificação do biodiesel

A Resolução da ANP nº 45, de 25 de agosto de 2014, cita o Regulamento Técnico da ANP nº3/2014, sobre a caracterização do biodiesel nacional e importado, estabelecendo

especificações. As mesmas visam a qualidade do biodiesel, atendendo os diversos aspectos necessários para a sua comercialização no território nacional.

As especificações do biodiesel são amparadas pelas normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), pelas normas internacionais, da *International Organization for Standardization* (ISO), da ASTM, e do CEN (ANP, Resolução nº45, 2014). Na Tabela 2 visualiza-se as especificações dos diversos parâmetros para a comercialização do biodiesel.

Tabela 2 – Especificações dos diversos parâmetros para a comercialização do biodiesel

Parâmetros	Unidade	Limite
Aspecto	-	Límpido e isento de impurezas
Massa Específica a 20°C	kg/m ³	850 – 900
Viscosidade Cinemática a 40°C	mm ² /s	3,0 – 6,0
Teor de Água, máx.	mg/kg	200
Contaminação Total, máx.	mg/kg	24
Ponto de Fulgor, mín.	°C	100
Teor de Éster, mín.	% massa	96,5
Cinzas Sulfatadas, máx.	% massa	0,020
Enxofre Total, máx.	mg/kg	10
Sódio + Potássio, máx.	mg/kg	5
Cálcio + Magnésio, máx.	mg/kg	5
Fósforo, máx.	mg/kg	10
Corrosividade ao cobre, máx.	-	1
Número de Cetano	-	Anotar
Ponto de entupimento filtro, máx.	°C	19
Índice de Acidez, máx.	mg KOH/g	0,50
Glicerol Livre, máx.	% massa	0,02
Glicerol Total, máx.	% massa	0,25
Monoacilglicerol, máx.	% massa	0,7
Diacilglicerol, máx.	% massa	0,20
Triacilglicerol, máx.	% massa	0,20
Metanol/ Etanol, máx.	% massa	0,20
Estabilidade a Oxidação a 110°C, mín.	h	6

Fonte: ANP, Resolução nº45, 2014.

O número de cetano deve ser comparado com as características do diesel de petróleo, expressando os resultados em termos de escala de cetano. Os resultados são enviados pelo produtor a ANP junto com uma amostra do biodiesel do trimestre (ANP, Resolução n° 45, 2014).

O produtor e o importador devem garantir as características do biodiesel conforme a Resolução, emitindo um Certificado de Qualidade e comprovando a qualidade do biodiesel a ser comercializado. Se por acaso o produto não for comercializado no prazo de um mês, é necessário refazer todas as análises dos parâmetros exigidos pela ANP (ANP, Resolução n°45, 2014).

3.8.6 Propriedades físico-químicas do biodiesel

O fato de o biodiesel servir de substituto do óleo diesel indica que o mesmo apresenta substâncias semelhantes com as do diesel, ou então contém alguns de seus componentes. As propriedades do biodiesel dependem da matéria-prima e do processo usado em sua fabricação, que conferem ao biodiesel as características de combustível (LORA; VENTURINI, 2012/a). As propriedades físico-químicas do biodiesel estão descritas a seguir.

Viscosidade cinemática:

A viscosidade cinemática é a medida de resistência de escoamento conferida a um fluido. Está associada ao atrito interno e a fricção de uma parte do fluido que escorre sobre outro fluido dando origem a tensões superficiais de cisalhamento. A viscosidade influencia nos depósitos de sujeira nos motores e afeta a operação do equipamento de injeção do combustível na câmara de combustão. A alta viscosidade é a principal justificativa da não utilização do biodiesel puro nos motores (LORA; VENTURINI, 2012/a).

A viscosidade do combustível é relacionada à sua estrutura química. A viscosidade aumenta com o acréscimo do tamanho da cadeia de carbono e diminui com o aumento de ligações duplas. A viscosidade do biodiesel de gorduras é mais alta do que a dos óleos vegetais, porque o nível de saturação é maior (LORA; VENTURINI, 2012/a).

Número de cetano:

O número de cetano é a facilidade do combustível de entrar em ignição por compressão. O biodiesel possui um número de cetano elevado devido ao teor de oxigênio, isso contribui para que os motores sejam mais silenciosos. Valores de cetano elevados fazem com que a combustão aconteça antes do contato do combustível com o ar, facilitando a ignição dos motores. Se os valores de cetano forem baixos, podem ocorrer falhas nos motores formando depósitos, desgastes nos pistões e aumento do consumo de combustível (PARENTE, 2003).

O biodiesel produzido no Brasil possui um número de cetano em torno de 60, enquanto o número de cetano do diesel fica entre 48 e 52. Em função disso o biodiesel possui uma combustão mais eficiente nos motores, comparando-o ao diesel (ZUNIGA et al., 2011).

Massa específica:

A massa específica é fundamental para a injeção dos motores, dependendo da matéria-prima e do álcool usada na produção do biodiesel. O álcool utilizado em excesso na reação de transesterificação diminui a massa específica do biodiesel (KRAUSE, 2008).

Ponto de fulgor:

A temperatura aonde o combustível inicia a combustão é o ponto de fulgor, isso ocorre quando o combustível entra em contato com uma fonte de energia externa. O ponto de fulgor não é o bastante para que a queima nos motores seja mantida. Essa característica é importante para a segurança de transporte e armazenamento dos combustíveis (LORA; VENTURINI, 2012/a).

O biodiesel possui um ponto de fulgor de 150 °C e o do diesel é de 77 °C. A temperatura é relacionada à volatilidade, a combinação da viscosidade alta com uma volatilidade baixa causa atraso na ignição e um baixo desempenho dos motores. O excesso de álcool na transesterificação reduz o ponto de fulgor do biodiesel (KRAUSE, 2008).

Cinzas sulfatadas:

As cinzas sulfatadas referem-se à quantidade de contaminantes inorgânicos, tais como: sólidos e resíduos do catalisador, e o conteúdo de sabão solúvel no biodiesel. Elas causam a saturação dos filtros e corrosão nos motores (KRAUSE, 2008).

Teor de ésteres:

O teor de ésteres é uma propriedade muito importante, pois indica a eficiência do processo de transesterificação do biodiesel e o grau de pureza do combustível produzido. O mesmo depende da baixa saponificação da matéria-prima utilizada e das variáveis do processo. Quando não há uma boa reação de transesterificação ocorre uma baixa no teor de ésteres, acarretando dificuldades de combustão nos motores e carbonização dos cilindros (KRAUSE, 2008).

Teor de enxofre:

O teor de enxofre provém da matéria-prima utilizada na produção do combustível. No geral, o biodiesel apresenta pouca quantidade de enxofre. A presença de enxofre nos catalisadores afeta o controle de emissões dos veículos, produzindo gases tóxicos, prejudicando o meio ambiente e a saúde humana (LÔBO; FERREIRA; CRUZ, 2009).

Estabilidade oxidativa:

Ocorre a estabilidade oxidativa no biodiesel quando o mesmo é exposto ao ar e a altas temperaturas. Além disso, o biodiesel é suscetível à oxidação hidrolítica, causada pela presença de água (LÔBO; FERREIRA; CRUZ, 2009).

A estabilidade oxidativa está relacionada à presença de ligações duplas na cadeia carbônica e ao grau de insaturação dos alquilésteres. O grau de insaturação depende da matéria-prima utilizada, pois quanto maior for as insaturações, mais fácil de ocorrer a degradação térmica e a oxidativa. Essas degradações ocasionam problemas no motor,

acumulando depósitos de sujeira e entupindo o sistema de injeção (LÔBO; FERREIRA; CRUZ, 2009).

Índice de acidez:

O índice de acidez é a quantidade de KOH necessária para que os ácidos livres presentes em 1 grama de amostra sejam neutralizados. Ele indica o estado de conservação do combustível produzido. A estabilidade térmica do combustível é afetada por reações intermoleculares dos triacilgliceróis catalisados por elevados índices de acidez presentes nos ésteres. Elevados índices de acidez corroem os componentes metálicos dos motores (LORA; VENTURINI, 2012/a).

O índice de acidez é importante para que haja uma qualidade adequada no processo de fabricação do biodiesel, pois o mesmo mede os ácidos graxos presentes nas amostras. Nos sistemas de injeção que trabalham com altas temperaturas, podem ocorrer problemas nos filtros devido ao aumento do índice de acidez decorrente da degradação rápida do biodiesel (KRAUSE, 2008).

Também a análise do índice de acidez é importante quando o óleo de fritura é utilizado como matéria-prima, pois devido a sua utilização em processos de cocção, muitas vezes o óleo residual apresenta um índice elevado de acidez. Isso interfere a reação de transesterificação ocasionando a formação de sabões, prejudicando a qualidade do biodiesel e do glicerol produzido (SILVA; NETO, 2013).

Fósforo:

O fósforo existente no biodiesel, deriva dos fosfolipídios presentes em óleos vegetais e em gorduras animais. Anteriormente ao processo de produção do biodiesel, os óleos e gorduras devem passar por um pré-tratamento, aonde é realizada a retirada de grande parte dos fosfolipídeos. Se os fosfolipídeos não forem removidos do biodiesel, ocorrerá a redução do rendimento da reação de transesterificação e se produzirá um biodiesel com um elevado conteúdo de fósforo. O alto teor de fósforo influencia os conversores catalíticos emitindo uma

grande quantidade de materiais particulados na atmosfera (LÔBO; FERREIRA; CRUZ, 2009).

Corrosividade ao cobre:

A corrosividade ao cobre determina o potencial do biodiesel de corroer as peças metálicas do motor e do tanque de armazenamento. A corrosividade ao cobre possui uma relação com o índice de acidez, pois está associada aos ácidos graxos presentes no biodiesel (LÔBO; FERREIRA; CRUZ, 2009).

Ponto de entupimento de filtro a frio:

O ponto de entupimento de filtro a frio é a temperatura baixa, que favorece a formação de ceras e cristais, que interrompem o fluxo do combustível ocasionando o entupimento do filtro. Esse parâmetro é importante, pois determina a aplicabilidade do biocombustível em regiões frias (KRAUSE, 2008).

Glicerol livre e total (mono, di e triacilgliceróis):

O glicerol pode ser livre ou ligado. O glicerol ligado representa a quantidade de glicerol de mono, di e triacilgliceróis, e o glicerol que sobra corresponde ao glicerol livre. A soma da quantidade de glicerol livre e de glicerol ligado corresponde ao glicerol total. O glicerol total no biodiesel não deve exceder 0,020% da massa total do biodiesel (LORA; VENTURINI, 2012/a).

O alto teor de glicerina no biodiesel causa sérios problemas aos motores, diminuindo a vida útil dos mesmos. Isso ocorre devido à falta de eficiência do processo de separação de ésteres/glicerol (KRAUSE, 2008).

Metanol ou etanol:

A quantidade de metanol ou etanol no biodiesel mostra se o processo de transesterificação ocorreu de forma eficiente. A presença dos mesmos no biodiesel pode

prejudicar os motores, corroendo peças de zinco e alumínio, influenciando também na lubricidade do motor, no número de cetano e no ponto de fulgor (KRAUSE, 2008).

Metais: sódio + potássio e cálcio + magnésio:

Estes metais derivam dos catalisadores usados no processo de produção do biodiesel. Quando estão na forma de íons formam sabões insolúveis que ficam depositados no combustível. Pode encontrar-se cálcio e magnésio como impurezas no NaOH e no KOH (KRAUSE, 2008).

Aspecto:

No aspecto verifica-se a presença de impurezas, como a turbidez da amostra de biodiesel e existência de materiais ou sedimentos em suspensão. Na inexistência desses materiais, o biodiesel é visto como límpido e isento de impurezas (LÔBO; FERREIRA; CRUZ, 2009).

Água e sedimentos:

A presença de água no biodiesel pode produzir ácidos graxos livres, acarretando em problemas de corrosão, crescimento de microorganismos e problemas no motor. O biodiesel também contém certo grau de hidrosopicidade (absorve umidade), em função disso é necessário o monitoramento do mesmo durante seu armazenamento (LÔBO; FERREIRA; CRUZ, 2009).

Contaminação total:

A contaminação total provém da matéria-prima, dos catalisadores, e dos sabões oriundos do processo de transesterificação. A contaminação total do biodiesel produz cinzas sulfatadas e causa problemas de resíduos nos motores (KRAUSE, 2008).

3.9 Trabalhos relacionados

Um estudo realizado por Souza (2006) mostra a redução do glicerol em amostras de biodiesel. Para o experimento foram realizadas diferentes combinações do catalisador metilato de sódio e de metanol (álcool), para 100 g de óleo residual de fritura, utilizando como método de produção do biodiesel a reação de transesterificação. O melhor resultado foi utilizando 50g de metanol e 2,0 g de metilato de sódio em 100 g de óleo residual de fritura, obtendo-se após a reação de transesterificação 54,78% de biodiesel e 23,55% de glicerol.

Meng, Cheng e Wang (2008) estudaram a produção de biodiesel a partir do óleo residual de fritura, através de um teste experimental das condições de reação, tais como a quantidade de metanol, de óleo, e de catalisador alcalino. O estudo mostrou que a razão molar mais adequada de metanol e óleo residual foi de 6:1, e do catalisador NaOH 1%, alcançando uma conversão de 89,8% de biodiesel e 10,2% de glicerol.

Borsato et al. (2010) analisaram em conjunto os catalisadores NaOH e metilato de sódio com metanol na reação de transesterificação, utilizando o óleo de soja. Na reação de transesterificação foi utilizado 0,8 g de NaOH e 0,8 g de metilato de sódio, diluídos em 50 mL de metanol adicionados em 100 mL de óleo de soja bruto. A reação teve um rendimento de 97,61% de biodiesel e apenas 2,39% de glicerol.

Costa (2011) estudou a produção de biodiesel com óleo de fritura usado, em uma mini-usina piloto, utilizando na reação de transesterificação o catalisador NaOH e o álcool metílico (metanol). Foram adicionados 310 litros de óleo de fritura nos reatores e acrescentou-se 75 litros de metanol e 2,7 kg de NaOH (o NaOH foi calculado em 1% da massa do óleo). Os resultados mostraram que 63% do óleo foi convertido em biodiesel e 37% em glicerol.

Cartoni (2009) avaliou o desempenho de catalisadores alcalinos na produção de biodiesel utilizando o óleo de soja. Os catalisadores utilizados foram o KOH e o metilato de sódio junto com o álcool metanol. Foram realizadas 3 bateladas com cada catalisador. Os resultados dos experimentos após a transesterificação com o metilato de sódio foram 85% de biodiesel e 13,8% de glicerol, já utilizando o KOH obteve-se 80,8% de biodiesel e 15,42% de glicerol.

4 METODOLOGIA

O experimento foi realizado em escala laboratorial, no Laboratório de Biorreatores do Centro Universitário UNIVATES, no período de julho a setembro de 2015.

4.1 Produção do biodiesel

O óleo residual de fritura utilizado no processo de produção do biodiesel por transesterificação foi coletado de uma lancheria localizada no campus do Centro Universitário UNIVATES.

Após a coleta do óleo, o mesmo foi submetido a um pré-tratamento, que consistiu em sua filtração, utilizando um papel filtro para separar os sólidos presentes (restos de alimentos) (FIGURA 7). Para a remoção da água presente no óleo, o mesmo foi aquecido a 70 °C por aproximadamente 2 horas. Após realizou-se a análise do índice de acidez, para verificar se o óleo era adequado para a utilização na fabricação do biodiesel. Segundo Silva (2011) o índice de acidez indica o estado de conservação do óleo residual, sendo recomendado que o mesmo esteja abaixo de 3 mgKOH/g, para que seja realizada a transesterificação com uma eficiência de 90% de conversão. Se o mesmo apresentasse um valor alto, seria necessário realizar um tratamento no óleo, utilizando ácido sulfúrico a 1% da massa do óleo, submetendo-o a uma temperatura de 60 °C por 3 horas (SILVA; NETO, 2013).

Figura 7 – Filtração do óleo residual de fritura.



Fonte: Autora.

Após o pré-tratamento e da medição do índice de acidez, o óleo foi encaminhado para a reação de transesterificação, utilizando o metanol como álcool e os catalisadores NaOH, metilato de sódio e uma mistura de ambos. A mistura dos dois catalisadores foi testada, pois Borsato et al. (2010) analisaram em conjunto o NaOH e o metilato de sódio, utilizando o óleo de soja como matéria-prima, obtendo bons resultados em relação ao rendimento do biodiesel, e ao glicerol produzido na transesterificação.

As proporções dos catalisadores foram definidas, segundo estudo realizado por Souza (2006). O autor constatou uma redução na geração de glicerol e um bom rendimento do biodiesel, empregando a proporção de 2 g de metilato de sódio diluído em 50 g de metanol na reação de transesterificação, utilizando 100 g de óleo residual. Decidiu-se fixar 50 g de metanol e 100 g de óleo residual para todos os testes, e variar a quantidade dos catalisadores utilizando 2 g de referência, adotando uma quantidade maior (3 g) e outra menor (1 g). Foram realizadas triplicatas de todas as misturas.

As diferentes misturas de catalisadores estão descritas a seguir:

Misturas A a C – metilato de sódio + 50 g de metanol em 100 g de óleo residual.

- A. 2 g de metilato de sódio diluídas em 50 g de metanol.
- B. 1 g de metilato de sódio diluídas em 50 g de metanol.
- C. 3 g de metilato de sódio diluídas em 50 g de metanol.

Misturas D a F – NaOH + 50 g de metanol em 100 g de óleo residual.

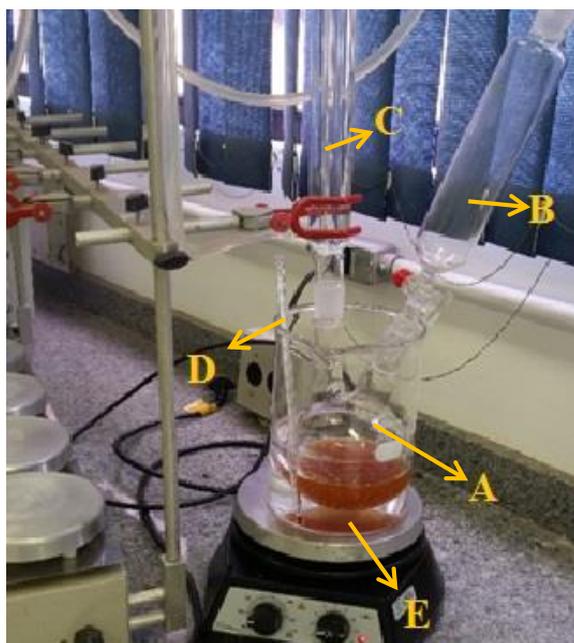
- D. 2 g de NaOH diluídas em 50 g de metanol.
- E. 1 g de NaOH diluídas em 50 g de metanol.
- F. 3 g de NaOH diluídas em 50 g de metanol.

Misturas G a I – metilato de sódio + NaOH + 50 g de metanol em 100 g de óleo residual.

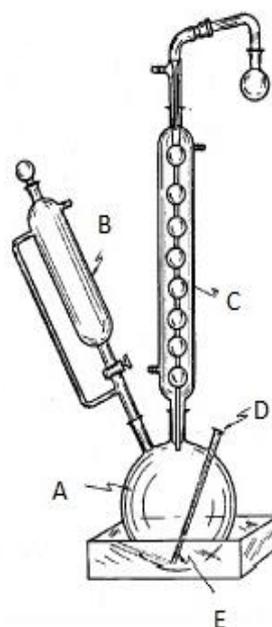
- G. 1 g de metilato de sódio + 1 g de NaOH diluídas em 50 g de metanol.
- H. 0,5 g de metilato de sódio + 0,5 g de NaOH diluídas em 50 g de metanol.
- I. 1,5 g de metilato de sódio + 1,5 g de NaOH diluídas em 50 g de metanol.

A reação de transesterificação ocorreu da seguinte maneira: primeiramente misturou-se o catalisador com o metanol até a completa homogeneização. Em seguida, com a ajuda de uma ampola isobárica, colocou-se a mistura lentamente em um balão de fundo redondo de duas aberturas com capacidade de 500 mL, contendo 100 g de óleo residual. A Figura 8 mostra o procedimento descrito acima.

Figura 8 – Ampola isobárica acoplada ao balão de fundo redondo com capacidade de 500 ml



Fonte: Autora.



A= Balão de fundo redondo com duas aberturas

B= Ampola isobárica

C= Condensador de refluxo

D= Termômetro

E= Banho maria

Fonte: GONZALEZ et al., 2003.

A combinação foi colocada em banho-maria com agitação, utilizando um agitador magnético com aquecimento, mantendo a temperatura a 55 °C, controlada por um termômetro. Junto ao balão de fundo redondo, acoplou-se um condensador de refluxo com circulação de água. A combinação permaneceu em agitação e em aquecimento, até a completa dissolução de todos os reagentes (término da reação de transesterificação).

Após a reação de transesterificação, transferiu-se a mistura para um funil de separação com capacidade de 500 mL (FIGURA 9). A mesma permaneceu em decantação por um período de 24 horas, aonde ocorreu a separação da fase do glicerol (fase inferior), e da fase do biodiesel (fase superior).

Figura 9 – Funil de separação com capacidade de 500 mL



Fonte: Autora.

Após a decantação, removeu-se a fase do glicerol e pesou-a para determinar a quantidade de glicerol produzido no processo de transesterificação. A fase do biodiesel foi submetida à lavagem, seguindo a metodologia realizada por Souza (2006): aqueceu-se a quantidade de água correspondente ao biodiesel produzido, até uma temperatura de aproximadamente 90 °C. Adicionou-se 2 gotas de ácido clorídrico na água. Em seguida, colocou-se o biodiesel mais a água a 90 °C no funil de separação e agitou-se a solução lentamente por 5 minutos, depois deixou-se parada para decantar (FIGURA 10). Posteriormente retirou-se a água e o excesso de álcool do funil de separação. Nesse excesso colocou-se 2 gotas de fenolftaleína para verificar a acidez do biodiesel. O resultado final esperado do excesso da lavagem é a obtenção de um líquido esbranquiçado. Desta forma,

como apresentou coloração rosa nos procedimentos, foi necessário refazer a lavagem do biodiesel até obtenção da coloração esperada.

Figura 10 – Lavagem do biodiesel



Fonte: Autora.

Por fim, filtrou-se o biodiesel com sulfato de sódio anidro. O biodiesel filtrado foi pesado para a determinação de sua massa produzida. A Figura 11 mostra o biodiesel após a lavagem.

Figura 11 – Biodiesel após a lavagem



Fonte: Autora.

4.2 Caracterização físico-química do biodiesel

Por se tratar de uma linha de pesquisa recente na Instituição, a mesma não dispõe de equipamentos específicos para a determinação de todos os parâmetros necessários à caracterização final do biodiesel produzido. Desta forma, no presente trabalho, foram verificados equipamentos e metodologias já existentes e que pudessem ser adaptados para a realização de algumas análises.

Sendo assim, foram realizadas as análises de índice de acidez, teor de umidade, teor de ésteres e massa específica a 20 °C. As mesmas estão descritas a seguir.

Índice de Acidez:

O índice de acidez do óleo e do biodiesel produzido foi determinado conforme o método da ASTM D-664. Silva (2011) empregou esta metodologia para verificação deste parâmetro em amostras de óleo residual e biodiesel.

Em um erlenmeyer pesou-se 2 g de amostra, e adicionou-se 25 mL de solução éter-álcool (2:1), mais duas gotas do indicador fenolftaleína. Após, a amostra foi titulada com uma solução de KOH 0,1N até o aparecimento de uma coloração rósea persistente e anotou-se o volume de KOH gasto na titulação. Paralelamente foi realizado um ensaio de branco utilizando água deionizada.

Os resultados foram obtidos pela seguinte fórmula:

$$IA = \frac{(VA - VB) \times Ct \times 5,61}{m}$$

Aonde: IA= índice de acidez em mg/L de KOH; VA= volume da solução de KOH gasto na titulação; VB= volume da solução de KOH gasto no branco; Ct= concentração (N) obtida na padronização do KOH; m= massa em g da amostra; 5,61= fator de correção.

Teor de umidade:

A determinação do teor de umidade foi realizada conforme o método descrito pela *American Oil Chemists Society* (AOCS, 1990) Bc 2-49. Santos (2010) analisou este parâmetro em amostras de biodiesel de algodão, girassol, dendê e sebo bovino.

Em uma cápsula de porcelana pesou-se 5g de amostra, e em seguida colocou-se em estufa a 105 °C por 1 hora. Posteriormente, as amostras foram esfriadas em dessecador até alcançarem a temperatura ambiente e pesadas.

Os resultados foram obtidos através da seguinte fórmula:

$$\text{Teor de umidade} = \frac{m1 - m2}{m1}$$

Aonde: Teor de umidade= em g/kg; m1= peso em g da amostra úmida e m2= peso em g da amostra seca.

Teor de Ésteres:

A análise de teor de ésteres foi realizada por Cromatografia Gasosa - Espectrometria de Massa (GC-MS) de acordo com a norma EN 14103. Gondim (2009) utilizou este método para determinar o teor de ésteres no biodiesel feito do óleo de algodão.

O cromatógrafo utilizado era da marca Shimadzu modelo QP2010 Ultra, equipado com coluna capilar de sílica fundida de baixa polaridade, fase ligada 5% difenil e 95% dimetilpolissiloxano RTx-5MS (Restek, 30 m de comprimento x 0.25 mm *d.i.*, 0.25 μ m de espessura de filme). Como amostra padrão foi utilizado o FAME Mix C7-C30 da Sigma-Aldrich.

Pesou-se 0.05 g da amostra no recipiente de análise, com o auxílio de uma balança analítica com precisão de 0,0001 g, numa proporção 5:20 (amostra e solvente). Após, as mesmas foram submetidas à análise no cromatógrafo gasoso acoplado a um espectrômetro de massa.

Injetou-se 1 μL de amostra no modo *split* (1:20), nas seguintes condições de análise: velocidade linear de 3 mL/min com gás de arraste Hélio (He), pressão na coluna de 53 kPa, temperatura do injetor de 240 °C e temperatura do forno de 130 a 250 °C, com velocidade de aquecimento de 2 a 20 °C/min.

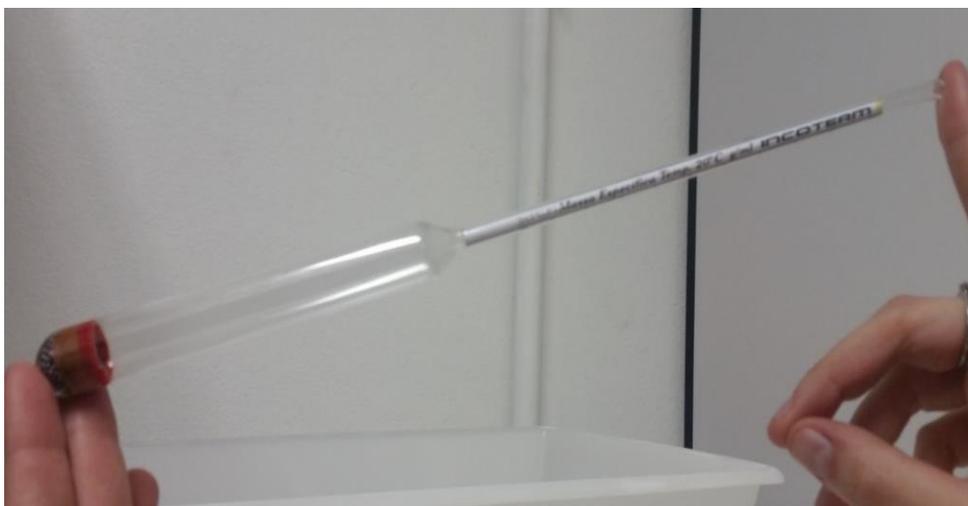
O espectrômetro de massa foi utilizado no modo de ionização eletrônica a 70 eV, com varredura de m/z de 40 a 600 Da, em uma frequência de 2,94 scan/s. A fonte de íons foi mantida a 260 °C e a interfase a 280 °C. Os dados obtidos foram processados utilizando o *software* GC-MS *Postrun Analysis*.

A identificação dos compostos foi baseada na comparação dos índices de retenção na mesma coluna com padrão de ácidos graxos metilados (Supelco[®] 37 Component FAME Mix) e espectro de massa descrito na biblioteca do *software* (*Mass Spectral Database* NIST/EPA/NIH). O índice de retenção foi obtido de acordo com o método de Van Den Dool e Kratz (1963) para padrões de *n*-alcanos C7-C30 (Supelco *Analytical*).

Massa Específica a 20 °C:

A determinação da massa específica foi realizada utilizando um densímetro marca Incoterm na faixa de 0,800 g/mL a 0,900 g/mL (FIGURA 12). Adotou-se este método, pois Geris et al. (2007), o utilizaram para avaliação de amostras de biodiesel de soja.

Figura 12 – Densímetro Incoterm faixa de 0,800 g/mL a 0,900 g/mL



Fonte: Autora.

Em uma proveta colocou-se 100 mL de amostra, em seguida mergulhou-se o densímetro, de modo que não tocasse no fundo nem nos lados da mesma. Após colocou-se um termômetro para conferir a temperatura da amostra (20 °C). Quando a mesma atingiu a temperatura a 20 °C, efetuou-se a leitura do densímetro anotando o valor correspondente. O resultado foi expresso em kg/m³.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão discutidos os resultados obtidos, segundo a metodologia proposta para obter a redução do glicerol, a partir da utilização na reação de transesterificação do óleo residual de fritura com diferentes concentrações de catalisadores alcalinos. Também serão discutidos os resultados das análises de caracterização do biodiesel, e verificação da sua conformidade com a Resolução nº 45/2014 da ANP.

5.1 Óleo residual de fritura

Foi analisado o índice de acidez presente no óleo residual de fritura, após a realização do seu pré-tratamento. A Tabela 3 apresenta os resultados do índice de acidez do óleo juntamente com o limite desejável, definido por Silva (2011), para a utilização desta matéria-prima na reação de transesterificação.

Tabela 3 – Caracterização do índice de acidez do óleo residual de fritura

Características	Limite (Máx.)	Óleo Residual	Desvio Padrão
Índice de Acidez	3,0 mgKOH/g	1,11	0,04

Fonte: Autora.

A análise do índice de acidez no óleo residual é importante, pois a mesma indica o estado de conservação do óleo. Sendo que, a acidez elevada do óleo residual dificulta a reação de produção do biodiesel (MARTINS, 2012). O índice de acidez do óleo residual utilizado se enquadrou dentro do limite adequado para a realização da transesterificação do biodiesel, não sendo necessário a realização de um tratamento adicional do mesmo, conforme descrito na metodologia.

5.2 Obtenção do biodiesel de óleo residual de fritura tendo em vista, a redução do glicerol

A Tabela 4 apresenta os resultados obtidos de glicerol e biodiesel, alcançados através da reação de transesterificação, utilizando as diferentes misturas, conforme descrição anterior. Na tabela estão expressos os resultados de biodiesel e glicerol em gramas, em percentagem relacionada ao rendimento obtido dos produtos finais e o desvio padrão dos mesmos.

Tabela 4 – Glicerol e biodiesel obtidos através da transesterificação do biodiesel

Experimento	Quantidade Inicial	Quantidade Produzida	%	Desvio padrão
Experimento A	100 g de óleo residual	84,3 g de biodiesel	55,4	3,58
	50 g de metanol	37,2 g de glicerol	24,4	2,76
	2 g de Metilato de sódio			
Experimento B	100 g de óleo residual	90,4 g de biodiesel	59,8	0,71
	50 g de metanol	36,8 g de glicerol	24,3	1,18
	1 g de Metilato de sódio			
Experimento C	100 g de óleo residual	86,6 g de biodiesel	56,6	2,72
	50 g de metanol	44,7 g de glicerol	29,2	0,41
	3 g de Metilato de sódio			
Experimento D	100 g de óleo residual	74,9 g de biodiesel	52,5	2,29
	50 g de metanol	50,3 g de glicerol	33	0,99
	2 g de Hidróxido de sódio			
Experimento E	100 g de óleo residual	88,0 g de biodiesel	58,2	1,11
	50 g de metanol	40,6 g de glicerol	26,8	1,67
	1 g de Hidróxido de sódio			
Experimento F	100g de óleo residual			
	50g de metanol	149,78g de glicerol	97,8	0,12
	3g de Hidróxido de sódio			
Experimento G	100 g de óleo residual	80,79 g de biodiesel	53,1	2,00
	50 g de metanol	43,28 g de glicerol	28,4	0,51
	1 g de Metilato de sódio + 1 g de Hidróxido de sódio			
Experimento H	100 g de óleo residual	91,06 g de biodiesel	60,3	0,13
	50 g de metanol	37,5 g de glicerol	24,8	0,39
	0,5g de Metilado de sódio + 0,5 g de Hidróxido de sódio			
Experimento I	100 g de óleo residual	69,79 g de biodiesel	45,6	0,64
	50 g de metanol	48,01 g de glicerol	31,3	1,71
	1,5 g de Metilato de sódio + 1,5 g de Hidróxido de sódio			

Fonte: Autora.

Analisando a tabela, nota-se que o melhor resultado obtido a partir dos experimentos realizados, tendo em vista a redução do glicerol, foi o do experimento B, utilizando 1 g de metilato de sódio. Este experimento alcançou um rendimento de 90,4 g (59,8%) de biodiesel e apenas 36,8 g (24,3%) de glicerol. Em seguida, evidencia-se o experimento A, com 84,3 g (55,4%) de biodiesel e 37,2 g (24,4%) de glicerol. Posteriormente, destaca-se o experimento H, no qual utilizou-se 0,5 g de metilato de sódio e 0,5 g de hidróxido de sódio. Neste experimento o biodiesel obteve uma produtividade de 91,06 g (60,3%) e 37,5 g (24,8%) de glicerol.

Para avaliação da redução da produção de glicerol, seguiu-se a pesquisa realizada por Souza (2006), que utilizou quantidades semelhantes de óleo, álcool e catalisador (metilato de sódio). O melhor resultado encontrado por este autor foi a produção de 83,28 g de biodiesel e 35,8 g de glicerol. Para a comparação, utilizou-se os resultados das melhores condições apresentadas no presente trabalho, descritas acima, e verificou-se que houve aumento no rendimento do biodiesel, com mínima alteração na quantidade final de glicerol produzido.

Os outros experimentos produziram quantidades maiores que 40 g de glicerol e um rendimento baixo de biodiesel, sendo os valores obtidos considerados quantidades altas de glicerol, de acordo com a bibliografia analisada, em comparação com os experimentos A, B e H descritos acima. Observa-se que neste trabalho quantidades maiores que 2 g, como os experimentos C, F e I, em que utilizou-se 3 g de diferentes catalisadores, produziram maiores quantidades de glicerol e, conseqüentemente, menores quantidades de biodiesel. Segundo Dwivedi e Sharma (2015), existe uma relação entre duas variáveis independentes (a quantidade de catalisador e a proporção de metanol para o óleo), e os seus efeitos sobre o rendimento de biodiesel. Teoricamente, o rendimento do biodiesel aumenta com o aumento da quantidade de catalisador, mas a tendência pode ser invertida quando a quantidade de catalisador atinge um determinado valor, ou seja, quando há uma saturação de uma das variáveis independentes em relação a quantidade de óleo utilizado. Portanto, embora o acréscimo de catalisador aumente o rendimento do biodiesel, a quantidade de glicerina produzida é também aumentada devido a saponificação, causando uma redução do rendimento de biodiesel (LIN, et al., 2013).

Durante o processo de produção do biodiesel houveram perdas tanto de glicerol como de biodiesel. Isso ocorreu em alguns momentos: na separação do glicerol do biodiesel, na

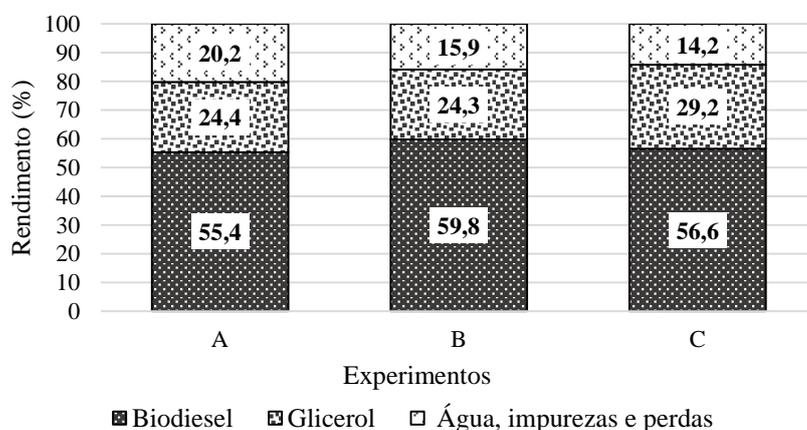
retirada do biodiesel do balão de fundo redondo e na lavagem do biodiesel. Com isso, verificou-se que essas perdas representam uma porcentagem relevante nos resultados de redução de glicerol e rendimento de biodiesel.

No processo laboratorial de produção de biodiesel, torna-se difícil não haver perdas pois o processo é todo manual, sendo necessário cuidado especial na separação, para o glicerol não misturar com o biodiesel. Em seguida, na parte da lavagem dos ésteres metílicos, com a adição da água, há perdas em função da formação de uma espuma branca que faz com que as fases do biodiesel e da água fiquem muito parecidas, dificultando a separação.

Segundo Gamba (2009), em escala laboratorial a eliminação de impurezas como sabão, glicerol e catalisador do biodiesel só é possível através da lavagem, que utiliza uma grande quantidade de água para a purificação dos ésteres. Já na escala industrial, o processo é todo mecanizado, dispondo de equipamentos que separam o glicerol do biodiesel, recuperam o álcool através da destilação e purificam o biodiesel por meio da adsorção ou por membranas, não necessitando de água para a lavagem do mesmo, gerando menos perdas durante o processo de produção de biodiesel (CAVALLARI, 2012).

O Gráfico 5 apresenta a porcentagem de rendimento do biodiesel, glicerol e o que se descartou de água, impurezas e de perdas dos experimentos A, B e C, nos quais utilizou-se o metilato de sódio como catalisador alcalino.

Gráfico 5 – Rendimento (%) da produção de biodiesel e glicerol, utilizando metilato de sódio como catalisador



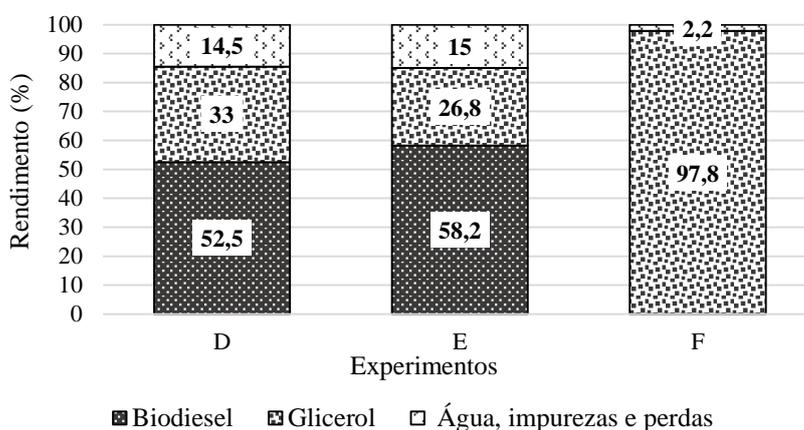
Fonte: Autora.

No gráfico de cima, em relação ao glicerol, destaca-se novamente os experimentos B e A. A partir da análise do rendimento do biodiesel, também evidencia-se o experimento B com 59,8% de biodiesel, seguido pelo C com 56,6%.

É possível constatar que no experimento B, a quantidade de catalisador, óleo e álcool, foram adequadas para a transesterificação do biodiesel, alcançando um rendimento ótimo de biodiesel com pouca produção de glicerol.

O Gráfico 6 mostra a porcentagem de biodiesel, glicerol, e de água, impurezas e perdas nos experimentos D, E e F, utilizando hidróxido de sódio como catalisador.

Gráfico 6 – Rendimento (%) de biodiesel e glicerol, utilizando hidróxido de sódio



Fonte: Autora.

Nestes experimentos, destaca-se em relação ao glicerol o experimento E, com 26,8% de glicerol, seguido pelo experimento D, com 33%. O experimento F, só produziu glicerol (97,8%). Pesquisas realizadas em bibliografias mostraram que este evento ocorre quando a quantidade de catalisador influencia diretamente na produção de glicerol. Dorado et al. (2004) explicam que a adição de uma quantidade excessiva de catalisador alcalino favorece a formação de uma emulsão, o que aumenta a viscosidade e provoca a formação de géis. Estes impedem a separação do glicerol e como resultado, há uma diluição dos ésteres metílicos (biodiesel).

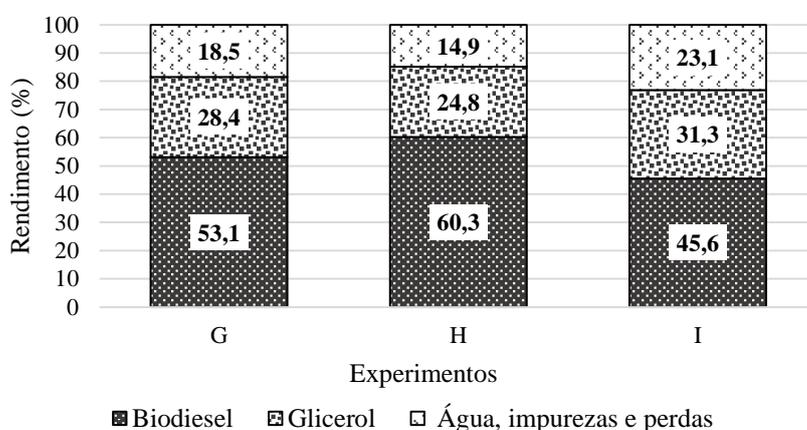
A análise do rendimento do biodiesel, relacionados aos experimentos D, E e F, mostra o melhor resultado obtido com o experimento E, com 58,2% de biodiesel. Salienta-se que esse

rendimento foi o melhor resultado encontrado nos experimentos em que foi utilizado somente o hidróxido de sódio.

Santana (2015) testou a mesma quantidade de catalisador NaOH (1 g) com o álcool metanol, obtendo um rendimento 58,8% de biodiesel, sendo o resultado semelhante ao alcançado neste trabalho. Por outro lado, Cazzonato e Rocancourt (2011) testaram quantidades diferentes, sendo 0,016 g/mL de NaOH com 50 mL de metanol em 250 mL de óleo residual de fritura, obtendo 88% de rendimento de biodiesel e 9,6% de glicerol.

No Gráfico 7 visualiza-se os experimentos G, H e I, com as porcentagens de biodiesel, glicerol e de água, impurezas e perdas. Nesses experimentos utilizou-se misturas de metilato de sódio com hidróxido de sódio.

Gráfico 7 – Rendimento (%) de biodiesel e glicerol, obtidos utilizando mistura de metilato de sódio e hidróxido de sódio como catalisador



Fonte: Autora.

Nestes experimentos, o menor percentual de glicerol foi no experimento H (24,8%), seguido pelo G, com 28,4% e do I, com 31,3%. Nota-se que utilizando-se elevadas quantidades de catalisador em relação a proporção de óleo (100 g), aumenta a quantidade de glicerol e diminui o rendimento do biodiesel, conseqüentemente, aumentando também água, impurezas e perdas.

Em relação ao rendimento do biodiesel, também destaca-se o experimento H, com 60,3% de biodiesel. Esse experimento foi o melhor em relação ao rendimento de biodiesel e o terceiro melhor em relação a redução do glicerol.

Ao analisar o rendimento do biodiesel a partir de todos os experimentos realizados, destaca-se os experimentos H com 60,3%, o B com 59,8%, e o E com 58,2%. Ressalta-se que na reação de transesterificação nesses experimentos, foi utilizada a mesma quantidade (1 g) de catalisador para todos, somente variou-se o tipo de catalisador empregado (metilato de sódio, NaOH e mistura de ambos).

Avaliando a eficiência dos catalisadores empregados no presente trabalho, verifica-se que nos experimentos em que se utilizou apenas NaOH, foi produzido maior quantidade de glicerol, comparado com o metilato de sódio, (exceto o experimento C). Melo (2011) destaca que uma das vantagens da utilização do metilato de sódio na transesterificação do biodiesel, frente a outros catalisadores, como o NaOH por exemplo, é a não formação de água durante a transesterificação. A existência de água acarreta na hidrólise dos ésteres metílicos, formando emulsões, reduzindo o rendimento da reação. Este fato foi verificado nos experimentos D, E e F, em que somente empregou-se o NaOH como catalisador.

5.3 Caracterização do biodiesel

A caracterização do biodiesel é importante para determinar a qualidade do biodiesel a ser comercializado. A Resolução nº 45/2014 da ANP estabelece os limites para a sua comercialização. A Tabela 5 apresenta a caracterização físico-química do biodiesel produzido no presente estudo. Foi avaliado no biodiesel: massa específica a 20 °C, teor de água, índice de acidez e teor de ésteres. Cabe ressaltar que o experimento F, por ter apresentado somente glicerol como produto final, não foi submetido às análises de caracterização do biodiesel.

Tabela 5 – Caracterização físico-química do biodiesel

Características	Resolução nº45/2014	Experimentos							
		A	B	C	D	E	G	H	I
Massa Específica a 20 °C (Kg/m ³)	850 a 900	881	880	880	880	881	881	882	880
Teor de água (mg/Kg)	máx. 200	0,27	0,32	0,43	0,50	0,14	0,26	0,23	0,29
Índice de acidez (mgKOH/g)	máx. 0,50	0,41	0,43	1,21	1,74	0,74	0,81	0,65	1,30
Teor de Ésteres (% massa)	mín. 96,5	97,5	96,8	91,7	97,0	93,3	96,9	94,9	97,8

Fonte: Autora.

A massa específica a 20 °C dos biodieseis produzidos está dentro do limite exigido pela Resolução. Segundo Lôbo, Ferreira e Cruz (2009), a massa específica do biodiesel está vinculada diretamente com a estrutura das suas moléculas. Quanto maior a cadeia carbônica do alquiléster, maior é a massa específica. Entretanto, a cadeia carbônica decrescerá, se houver insaturações presentes na molécula do biodiesel. Conforme Gasparini (2010) o ideal é a massa específica apresentar cadeias longas, pois, se a mesma for elevada, oferece maior energia aos motores. A presença de impurezas (álcool ou substâncias adulterantes) influencia na densidade do biodiesel.

As análises de teor de água das amostras mostraram que o processo de lavagem e secagem do biodiesel foi eficiente, pois todas as amostras apresentaram níveis baixíssimos de água. De acordo com Bampi, Scheer e Castilhos (2013), altos teores de água no biodiesel afetam diretamente a estabilidade do combustível, favorecendo a proliferação de microorganismos e a corrosão dos tanques de armazenamento de combustível.

O índice de acidez é extremamente importante no monitoramento da qualidade do biodiesel, pois ele aumenta o seu grau de oxidação, interferindo na qualidade do combustível armazenado. As análises realizadas mostram que os experimentos A e B se encontram dentro do limite exigido pela Resolução da ANP, que é de 0,50 mg KOH/g. Já os outros experimentos apresentam um índice de acidez superior ao estabelecido pela ANP. Segundo Silva (2009) o valor elevado do índice de acidez pode ter se originado da parcela de triglicérides que foi hidrolisado ao invés de ser transesterificado, produzindo ácidos graxos livres, aumentando a acidez do biodiesel.

A hidrólise pode ter ocorrido devido à presença de água no balão de fundo redondo, durante a realização da parte experimental de produção do biodiesel, pois só havia um balão de fundo redondo disponível. Em função disso, para a realização de triplicatas, era necessário lavar o balão e reutilizá-lo. Mesmo tentando secar toda a água da lavagem, contudo, algumas sobras ainda permaneciam no balão de fundo redondo. Analisando o ocorrido, supõe-se que essa água que permaneceu, influenciou no processo de transesterificação, resultando na alteração dos valores de índice de acidez de alguns experimentos. Outra hipótese, conforme Alves, Mozer e Marques (2010), é a presença de ácido clorídrico no biodiesel, sendo que o mesmo foi utilizado no processo de purificação.

Em relação ao teor de ésteres das amostras analisadas, verifica-se que os experimentos A, B, D, G e I, estão de acordo com a Resolução da ANP que estabelece no mínimo 96,5% massa de teor de ésteres no biodiesel. Os outros experimentos (C, E e H) apresentaram baixa conversão de ésteres. Segundo Ramiro (2013) diversos fatores podem influenciar nos baixos resultados de teor de ésteres, como: as condições reacionais do biodiesel, o tratamento da matéria-prima utilizada (óleo residual), e a presença de impurezas como o glicerol, o álcool e a água no produto final. Outra possibilidade, conforme Pimenta Junior (2013) é que, quando há a redução no teor de ésteres, significa que compostos não terminaram completamente a reação de transesterificação.

Analisando os fatores que influenciam nos resultados de teor de ésteres, pode-se supor que os baixos resultados estejam relacionados com compostos que não terminaram a reação. Isso pode ter ocorrido devido a formação da hidrólise durante o processo, liberando ácidos graxos. Devido a isto, os compostos não conseguiram completar adequadamente a reação de transesterificação. Esse mesmo problema influenciou nos resultados de índice de acidez.

Borsato et al. (2012) analisaram o teor de ésteres do biodiesel feito com metilato de sódio e metanol, obtendo um resultado de 97,3% massa. Valor esse semelhante aos alcançados nos experimentos A e B em que se utilizou o mesmo álcool e catalisador.

5.4 Produção de biodiesel em escala industrial

Levando a pesquisa realizada para a escala industrial, é possível discutir sobre qual catalisador e álcool são os melhores para a utilização na produção do biodiesel. Mas para isso, é necessário considerar o tipo de matéria-prima utilizada no processo.

Na utilização do óleo residual de fritura, o melhor catalisador, segundo o estudo realizado neste trabalho, seria o metilato de sódio, pois o mesmo não produz água durante a reação de transesterificação, com isso, a reação apresentaria maior rendimento de biodiesel e menor de glicerol.

A utilização do hidróxido de sódio na produção de biodiesel com óleo residual de fritura é pouco aconselhado, pois o óleo residual apresenta um índice de acidez elevado devido às altas temperaturas de cozimento e a água presente nos alimentos, que aceleram a

hidrólise dos triglicerídeos e aumentam o teor de ácidos graxos livres no óleo. Em virtude do hidróxido de sódio ser mais suscetível à produção de água durante a reação de transesterificação, a mistura de ambos acarreta formação de emulsões, reduzindo o rendimento do biodiesel e conseqüentemente aumentando a produção de glicerol.

Cartoni (2009) realizou uma análise econômica do custo unitário de biodiesel na indústria, incluindo os custos de matéria-prima e catalisador (metilato de sódio e hidróxido de potássio) e os custos específicos de produção. O autor verificou que o custo de produção nos lotes com metilato de sódio apresentou uma redução de 2,9% equivalendo a R\$ 0,065/kg, mesmo sendo o preço do metilato de sódio superior ao do hidróxido de potássio. Este menor valor foi justificado pela maior conversão do óleo de soja em biodiesel.

Em relação ao álcool seria o metanol, pois segundo Brandão et al. (2006) a utilização do metanol na produção de biodiesel é mais econômica do que a utilização do etanol. Isso ocorre em função do menor consumo de metanol (razão molar álcool/óleo), maior conversão da matéria-prima em biodiesel e a separação espontânea dos ésteres metílicos do glicerol. No Brasil, o metanol é o álcool mais utilizado na produção do biodiesel, mesmo sendo o etanol de fonte renovável e produzido em larga escala no País (CARTONI, 2009).

6 CONCLUSÃO

Com base nos resultados obtidos, pode-se concluir, que houve a redução do glicerol nos experimentos B, A e H, mostrando que as quantidades de catalisador, óleo e álcool utilizadas foram adequadas para as condições reacionais do biodiesel.

A concentração ideal de catalisador foi de 1 g de metilato de sódio. Em seguida foi a de 2 g de metilato de sódio e posteriormente foi a mistura de 0,5 g de metilato de sódio com 0,5 g de NaOH.

O catalisador metilato de sódio é mais adequado na transesterificação do biodiesel nas condições testadas neste trabalho, pois durante a reação, o mesmo não produz água. Já o NaOH produz água durante a reação de transesterificação, acarretando a hidrólise dos ésteres metílicos, formando géis, e conseqüentemente aumentando a produção de glicerol. Em função disso, os experimentos em que foi utilizado somente o NaOH não obtiveram bons resultados de redução do glicerol.

Quantidades elevadas de catalisador, em relação a matéria prima (óleo residual), interferem na reação de transesterificação, produzindo maiores quantidades de glicerol e, conseqüentemente, menor rendimento de biodiesel. Como foi verificado nos experimentos C, F e I, em que se utilizou 3 g de diferentes catalisadores alcalinos.

Analisando somente o rendimento do biodiesel, evidencia-se os experimentos H, B e E, que alcançaram ótimos volumes a partir da transesterificação utilizando apenas 1 g dos diferentes catalisadores.

Avaliando a redução do glicerol em conjunto com o maior rendimento de biodiesel, nota-se que dos melhores resultados apresentados, dois experimentos não obtiveram essas características. O experimento E, no qual foi utilizado somente o NaOH, apresentou um bom rendimento de biodiesel (58,2%) aliado a uma quantidade maior de glicerol (26,8%). O experimento A, no qual utilizou-se 2 g de metilato de sódio, também foi verificado a redução de glicerol (24,4%), porém resultou num baixo rendimento de biodiesel (55,4%). Já os experimentos B e H, ambos apresentaram redução de glicerol e maior rendimento de biodiesel, sendo na ordem, em relação a redução de glicerol B, H, e na ordem do maior rendimento de biodiesel H, B.

A qualidade do biodiesel produzido foi avaliada pelas análises de massa específica a 20 °C, teor de umidade, índice de acidez e teor de ésteres, seguindo a Resolução nº 45/2014 da ANP.

A massa específica a 20 °C dos experimentos analisados se enquadrou na faixa ideal exigida pela ANP, que é de 850-900 Kg/m³. Ressalta-se que presença de impurezas no biodiesel purificado pode alterar os resultados de massa específica.

Os resultados de teor de umidade dos experimentos estão de acordo com o determinado pela norma, que determina o valor máximo de 200 mg/Kg. Elevados teores de água no biodiesel, causam danos aos motores.

Em relação ao parâmetro índice de acidez, somente as amostras dos experimentos A e B estão de acordo com a norma estabelecida, com máximo de 0,50 mgKOH/g, os outros experimentos apresentaram valores acima do exigido, possivelmente devido à presença de água durante o processo. Pesquisas mostram que os altos resultados de índice de acidez ocorrem devido a presença de água durante a reação de transesterificação.

Quanto ao teor de ésteres, os experimentos C, E e H não atingiram o estabelecido pela ANP que é de no mínimo 96,5% massa. Segundo bibliografias analisadas, diversos fatores podem influenciar nos resultados de teor de ésteres, entre eles, compostos que não terminaram completamente a reação de transesterificação. Supõe-se que isso ocorreu devido à hidrólise durante o processo, impedindo que os compostos completassem adequadamente a reação, resultando num baixo teor de ésteres.

Averiguando todos os biodieseis produzidos, pode-se dizer que somente os experimentos A e B alcançaram as características adequadas, segundo as análises realizadas, para serem utilizados em motores a diesel.

Em relação à escala industrial de produção de biodiesel, o catalisador e o álcool mais adequados na transesterificação utilizando o óleo residual de fritura, seria o catalisador metilato de sódio e o álcool metanol. Pois com a utilização dos mesmos, há um maior rendimento de biodiesel e uma menor produção de glicerol. No custo final de produção do biodiesel, o metilato de sódio se torna mais em conta que o hidróxido de sódio, mesmo apresentando um maior custo de aquisição.

6.1 Sugestões para trabalhos futuros

- Testar concentrações menores dos catalisadores analisados.
- Realização de outras análises, além das apresentadas neste trabalho, para caracterizar o biodiesel.
- Tratar a acidez do óleo residual, para que a mesma fique parecida com a do óleo de soja refinado

REFERÊNCIAS

- ABREU, Yolanda V.; OLIVEIRA, Hugo R.; LEAL, José E. C. **Biodiesel no Brasil em Três Hiatos: Selo Combustível Social, Empresas e Leilões. 2005 a 2012.** Palmas: Universidade Federal do Tocantins, 2012. v.1.
- ABREU, Yolanda V.; OLIVEIRA, Marco A. G.; GUERRA, Sinclair M. **Energia Sociedade e Meio Ambiente.** Palmas: Universidade Federal do Tocantins, 2010. v. 1.
- AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Resolução nº 45.** Brasília, 2014. Disponível em: <http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2014/agosto/ranp%2045%20-%202014.xml>. Acesso em: 15 de abril de 2015.
- AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO; MME, MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. **Anuário Estatístico do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis 2014.** Rio de Janeiro, 2014.
- ALVES, Ingrid L.; MOZER, Felipe; MARQUES, Fabielle C. Produção de Biodiesel Utilizando Óleo de Soja da Cantina do IFES, Campus Cachoeiro De Itapemirim-Es. V JORNADA DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA E III JORNADA DE INICIAÇÃO EM DESENVOLVIMENTO TECNOLÓGICO E INOVAÇÃO. 2010, Espírito Santo, **Anais...** Espírito Santo: Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia do Espírito Santo, 2010. 2p.
- AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY. **Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists Society.** 4. ed. Arlington, 1990. v. 2.
- ARCADIS, Tetraplan. **Estudo sobre o Potencial de Geração de Energia a partir de Resíduos de Saneamento (lixo, esgoto), visando incrementar o uso de biogás como fonte alternativa de energia renovável.** São Paulo: Programa das Nações Unidas para o Desenvolvimento – PNUD, 2010.
- ARZANI, Fernanda A.; GOMES, Maria C. S.; PEREIRA, Nehemias C. Biodiesel: Produção por Transesterificação Etílica do Óleo de Canola E Separação do Glicerol por Ultrafiltração. **Revista de Saúde, Meio Ambiente e Sustentabilidade**, v. 8, n. 1, p. 111-126, 2013.
- BALANÇO ENERGÉTICO NACIONAL 2015. **Relatório Síntese ano base 2014.** Empresa de Pesquisa Energética – EPE. 61 p. Rio de Janeiro, 2015. Disponível em: <https://ben.epe.gov.br/downloads/S%C3%ADntese%20do%20Relat%C3%B3rio%20Final_2015_Web.pdf>. Acesso em: 20 de setembro de 2015.

BAMPI, Marlene; SCHEER, Agnes de P.; CASTILHOS, Fernanda de. Application of near infrared spectroscopy to predict the average droplet size and water content in biodiesel emulsions. **Fuel**, v.113, p. 546–552, 2013.

BANERJEE, A.; CHAKRABORTY, R. Parametric sensitivity in transesterification of waste cooking oil for biodiesel production— A review. **Resources, Conservation and Recycling**, v.53, p. 490–497, 2009.

BARROS, Geraldo S. C.; ALVES, Lucílio R. A.; OSAKI, Mauro. Análises dos custos econômicos do programa do biodiesel no Brasil. In: SOBER 47º CONGRESSO, SOCIEDADE BRASILEIRA DE ECONOMIA ADMINISTRAÇÃO E SOCIOLOGIA RURAL, 2009, Porto Alegre, **Resumos...** Porto Alegre, 2009, p. 21

BEATRIZ, Adilson; ARAÚJO, Yara J. K.; LIMA, Dênis P. Glicerol: Um Breve Histórico e Aplicação em Sínteses Estereosseletivas. **Química Nova**, v. 34, n. 2, p. 306-319, 2011.

BERRIOS, M. et al. Purification of biodiesel from used cooking oils. **Applied Energy**, v.88, p. 3625-3631, 2011.

BIELSCHOWSKY, Ricardo. Estratégia de desenvolvimento e as três frentes de expansão no Brasil: um desenho conceitual. **Economia e Sociedade**, v. 21, p. 729-747, 2012.

BORSATO, Dionísio et al. Otimização das condições de obtenção de biodiesel de óleo de soja utilizando o delineamento experimental de mistura. **Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas**, v. 31, n. 1, p. 3-13, 2010.

BORSATO, Dionísio et al. Cinética da oxidação de biodiesel de óleo de soja em mistura com TBHQ: determinação do tempo de estocagem. **Química Nova**. Vol. 35, nº 4. p. 733-737, São Paulo, 2012.

BRANDÃO, K. S. R. et al. **Otimização do Processo de Produção de Biodiesel Metílico e Etilico de Soja**. Universidade Federal do Maranhão, p. 127-134, São Luiz, 2006.

BRASIL. Lei nº 11.097 de 13 de janeiro de 2005. **Lei do Biodiesel**. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2004-2006/2005/Lei/L11097.htm>. Acesso em 25 de março de 2015.

CAETANO, Lucas, P. **Mapeamento e projeção do consumo de óleo diesel no Brasil**. 2013. 67 f. Monografia (Graduação) - Engenharia de Produção. Universidade Federal do Rio de Janeiro- UFRJ, Rio de Janeiro, 2013.

CÂMARA, Andréia R. et al. Produção de Biodiesel a Partir do Reaproveitamento do Óleo de Cozinha. In: 7º ENCONTRO DE TECNOLOGIA DA UNIUBE, 2011, Uberada. **Resumos...** Uberaba: Uniube, 2011, p.3.

CARTONI, Celso R. **Avaliação de catalisadores alcalinos na produção de biodiesel metílico do óleo de soja: análise técnica, econômica e ambiental**. 2009, 83 f. Dissertação (Mestrado) -Engenharia Química, Escola de Engenharia de Lorena – USP, Lorena, 2009.

CAVALLARI, Pedro I. **Avaliação dos Processos de Purificação do Biodiesel por Via Seca**. 2012. 46 f. Monografia (Graduação) – Química. Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo. Lorena, 2012.

CAZZONATTO, Airton C.; ROCANCOURT, Renan O. **Reutilização de Óleo Vegetal Residual na Produção de Biodiesel**. 2011, 47f. Trabalho de Graduação em Técnico de Biocombustíveis, Centro Estadual de Educação Tecnológica “Paula Souza” - Faculdade de Tecnologia de Piracicaba – FATEC. Piracicaba, 2011.

CHIARI, Luca; ZECCA, Antonio. Constraints of fossil fuels depletion on global warming projections. **Energy Policy** v.39. p. 5026-5034. 2011.

CHISTI, Yusuf. Biodiesel from microalgae. **Biotechnology Advances**, v. 25 p. 294-306, 2007.

CHRISTOFF, Paulo. **Produção de biodiesel a partir do óleo residual de fritura comercial. Estudo de caso: Guaratuba, litoral paranaense**. 2006 . 66 f. Dissertação (Mestrado) – Desenvolvimento de Tecnologias. Instituto de Engenharia do Paraná. Curitiba, 2006.

CORTEZ, Luís A. B.; LORA Electo E. S.; GÓMEZ Edgardo O. **Biomassa para energia**. Campinas: UNICAMP, 2011.

COSTA, Ronaldo S. **Implementação de Mini-Usina Piloto para Obtenção de Biodiesel, a Partir de Óleos de Fritura Usados**. 2011. 87 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul - PUCRS, Porto Alegre, 2011.

CRUZ, Carla B.; SILVA, Vicente P. Grandes Projetos de Investimento: a Construção de Hidrelétricas e a Criação de Novos Territórios. **Sociedade & Natureza**, Uberlândia, v. 1, n.22, p. 181-190, 2010.

DEMIRBAS, Ayhan. Biodiesel from waste cooking oil via base-catalytic and supercritical methanol transesterification. **Energy Conversion and Management**, v.50, p. 923-927, 2009.

DIB, Fernando H. **Produção de Biodiesel a Partir de Óleo Residual Reciclado e Realização de Testes Comparativos com Outros Tipos de Biodiesel e Proporções de Mistura em um Moto-gerador**. 2010. 118 f. Dissertação (Mestrado) - Engenharia Mecânica. Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2010.

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

DRUMM, Fernanda C. et al. Poluição atmosférica proveniente da queima de combustíveis derivados do petróleo em veículos automotores. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Digital** – REGET, Santa Maria, v.18. n. 1. p. 66-78, 2014.

DWIVEDI, G.; SHARMA, M. P. Application of Box–Behnken design in optimization of biodiesel yield from Pongamia oil and its stability analysis. **Fuel**, v.145, p. 256–262, 2015.

- ENWEREMADU, C. C.; MBARAWA, M. M. Technical aspects of production and analysis of biodiesel from used cooking oil—A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews** v.13, p. 2205–2224, 2009.
- FERREIRA, Sérgio L. et al. Análise por cromatografia gasosa de BTEX nas emissões de motor de combustão interna alimentado com diesel e mistura diesel-biodiesel (B10). **Química Nova**, v. 31, n. 3. p. 539-545. 2008.
- GAMBA, Muriell. **Produção de Biodiesel Através de Catálise Enzimática em Líquido Iônico**. 2009. 55 f. Dissertação (Mestrado) – Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS. Porto Alegre, 2009.
- GASPARINI, Fabrícia. **Avaliação e Adaptação das Condições da EN 14103 para Quantificação de Ésteres em Biodieseis Etilicos puros de Soja, Babaçu, Palma e Sebo Bovino e em suas Misturas**. 2010. 102 f. Dissertação (Mestrado) – Química. Universidade Estadual Paulista. Araraquara, 2010.
- GERIS, R. et al., Biodiesel de soja - reação de transesterificação para aulas práticas de química orgânica. **Química Nova**, v. 30, n. 5, p. 1369-1373, 2007.
- GOMES, Maria C. S. et al. Aplicação de microfiltração com membranas cerâmicas no processo de separação de biodiesel e glicerina. **Acta Scientiarum Technology**, Maringá, v. 33, n. 4, p. 415-419, 2011.
- GONDIM, A. D. **Avaliação da estabilidade térmica e oxidativa do biodiesel de algodão e do efeito da adição de antioxidantes (α -tocoferol e BHT)**. 2009. 247 f. Tese (Doutorado) - Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de Ciências Exatas e da Terra, Natal, 2009.
- GONZALEZ, W. A. et al. Biodiesel a partir de óleos vegetais. In: ENCONTRO DE ENERGIA NO MEIO RURAL, 2003, Campinas. **Resumos....** Campinas, 2003. p.3-7.
- GUARIEIRO, Lilian L. N. et al. Metodologia analítica para quantificar o teor de biodiesel na mistura biodiesel: diesel utilizando espectroscopia na região do infravermelho. **Química Nova**, v. 31, n. 2, p. 421-426, 2008.
- GUARIEIRO, Lilian L. N.; VASCONCELLOS, Pérola C.; SOLCI, Maria C. Poluentes Atmosféricos Provenientes da Queima de Combustíveis Fósseis e Biocombustíveis: Uma Breve Revisão. **Revista Virtual de Química**. v. 3, n.5, p. 434-445, 2011.
- HAMZE, Hoda; AKIA, Mandana; YAZDANI, Farshad. Optimization of biodiesel production from the waste cooking oil using response surface methodology. **Process Safety and Environmental Protection**, v.94, p. 1-10, 2015.
- KIAKALAEH, Amin T.; AMIN, Nor A. S.; MAZAHERI, Hossein. A review on novel processes of biodiesel production from waste cooking oil. **Applied Energy**, v.104, p. 683–710, 2013.
- KNOTHE, Gerhard et al. **Manual de Biodiesel**. 1. ed. São Paulo: Blucher, 2006.

KRAUSE, Laíza C. **Desenvolvimento do processo de produção de biodiesel de origem animal**. 2008. 130 f. Tese (Doutorado) – Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. UFRGS, Porto Alegre, 2008.

LAM, Man K.; LEE, Keat T.; MOHAMED, Abdul R. Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: A review. **Biotechnology Advances**, v.28, p. 500–518, 2010.

LIM, Yuan C. et al., Improving biodiesel yields from waste cooking oil using ionic liquids as catalysts with a microwave heating system. **Fuel Processing Technology**, v.115, p. 57–62, 2013.

LÔBO, Ivon P.; FERREIRA, Sérgio L. C.; CRUZ, Rosenira S. Biodiesel: Parâmetros de Qualidade e Métodos Analíticos. **Química Nova**, v. 32, n.6, p. 1596-1608, 2009.

LORA, Electo E.; VENTURINI, Osvaldo J. **Biocombustíveis**. Rio de Janeiro: Interciência, 2012. v.1/a.

LORA, Electo E.; VENTURINI, Osvaldo J. **Biocombustíveis**. Rio de Janeiro: Interciência, 2012. v.2/b.

MARTINS, Gislaine I. **Potencial de Extração do Óleo de Peixe para a Produção de Biodiesel**. 2012. 93 f. Dissertação (Mestrado) – Energia na Agricultura. Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavel, 2012.

MELO, Susana M. C. L. **Análise Multivariada no Diagnóstico da Produção de Biodiesel**. 2011. 105f. Dissertação (Mestrado) – Química. Universidade de Coimbra, 2011.

MENG, Xiangmei; CHEN, Guanyi; WANG, Yonghong. Biodiesel production from waste cooking oil via alkali catalyst and its engine test. **Fuel Processing Technology**, v.89, p. 851-857, 2008.

MINISTÉRIO DAS MINAS DE ENERGIA. **Biocombustíveis: 50 perguntas e respostas sobre este novo mercado**. Rio de Janeiro: Petrobras. 2007. Disponível em: <<http://livroaberto.ibict.br/bitstream/1/594/1/Biocombust%C3%ADveis%2050%20perguntas%20e%20respostas%20sobre%20este%20novo%20mercado.pdf>>. Acesso em: 12 de março de 2015.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. **Biodiesel. O novo combustível do Brasil**. Brasília: Governo Federal. 2004. Disponível em: <http://www.mme.gov.br/programas/biodiesel/galerias/arquivos/biodiesel/cartilha_biodiesel_portugues.pdf>. Acesso em: 15 de abril de 2015.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA; **Plano Decenal de Expansão de Energia 2024**. Brasília: Governo Federal. 2015. Disponível em: <<http://www.epe.gov.br/PDEE/PDE%202024.pdf>>. Acesso em: 20 de setembro de 2015.

MOHAMMADSHIRAZI, A. et al., Energy and cost analyses of biodiesel production from waste cooking oil. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.33, p. 44–49, 2014.

MOHR, S. H. et al. Projection of world fossil fuels by country. **Fuel**, v. 141. p. 120-135. 2015.

NICOLETTI, Giovanni et al. A technical and environmental comparison between hydrogen and some fossil fuels. **Energy Conversion and Management**, v.89, p. 205-213, 2015.

ÖZENER, Orkun et al. Muammer. Effects of soybean biodiesel on a DI diesel engine performance, emission and combustion characteristics. **Fuel**, v.115. p. 875-883. 2014.

PARDO, Claudia S.; IRAZOQUE, Andrea C.; SUÁREZ, Mariana R. Potential of biodiesel from waste cooking oil in Mexico. **Biomass and bioenergy**, v.56, p. 230-238, 2013.

PARENTE, Expedito J. S. **Biodiesel: Uma Aventura Tecnológica num País Engraçado**. Fortaleza: Tecbio, 2003.

PATEL, Raj et al. Process for Synthesis of Biodiesel from Used Cooking Oil: Feasibility and Experimental Studies. In: 24TH EUROPEAN SYMPOSIUM ON COMPUTER AIDED PROCESS ENGINEERING. 2014, Budapest, **Abstract...** Budapest, 2014. p. 1111-1116.

PATIL, P. et al., Conversion of waste cooking oil to biodiesel using ferric sulfate and supercritical methanol processes. **Fuel**. n. 89, p. 360–364, 2010.

PEREZ, Iñigo C. et al. Fossil fuel depletion and socio-economic: An integrated approach. **Energy** v.77, p. 641-666, 2014.

PHAN, A. N.; PHAN, T. M. Biodiesel production from waste cooking oils. **Fuel**, v. 87, p. 3490–3496, 2008.

PIMENTA JUNIOR, Vicente A. **Biodiesel: Uso, Limitações e Implicações Técnicas Devido à Degradabilidade Oxidativa**. 2013. 158 f. Dissertação (Mestrado) – Agroenergia. Fundação Getúlio Vargas -Escola de Economia de São Paulo, São Paulo, 2013.

PINHEIRO, R. S.; CÉSAR, A. da S.; BATALHA, M. O. Impactos da Produção de Glicerina Derivada de Biodiesel em Outros Setores: Um Estudo Multi-caso. XXX ENCONTRO NACIONAL DE ENGENHARIA DE PRODUÇÃO – ENEGEP, 2010, São Carlos, **Resumos...** São Carlos, 2010. p.11.

PINTO, Paulo M. G. C. **Análise das Emissões Veiculares em Regiões Urbanas e Metodologia para Quantificação de Poluentes**. 2005. 170 f. Dissertação (Mestrado) – Tecnologia e Ciência. Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual do Rio de Janeiro, UERJ, Rio de Janeiro. 2005.

RAMIRO, Camile A. F. **Produção e Caracterização do Biodiesel: Estudo e Comportamento de Antioxidantes**. 2013. 52f. Monografia (Graduação) – Tecnólogo em Biocombustíveis. Universidade Federal do Paraná, Palotina, 2013.

REIS, Antônio A.; BARROS, Aline C. **Combustíveis Fósseis no Brasil: Um Panorama Regulatório e Ambiental**. São Paulo: Quartier Latin do Brasil. 2012.

RIVALDI, Juan D. et al.. Glicerol de Biodiesel: Estratégias Biotecnológicas para o Aproveitamento do Glicerol Gerado da Produção de Biodiesel. **Biociência, Tecnologia e Desenvolvimento**, n. 37, p. 44-51, 2008.

SANTANA, Ednaldo S. Otimização do Processo de Conversão de Óleo de Fritura em Biodiesel. **Revista Eletrônica Eng Tech Science**. ANO II, Vol. 03, N. 1, p. 50-76, Jaboatão dos Guararapes – PE, 2015.

SANTOS, A. G. D. **Avaliação da estabilidade térmica e oxidativa dos biodieseis de algodão, girassol, dendê e sebo bovino**. 2010. 185 f. Dissertação (Mestrado) - Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2010.

SILVA FILHO, João B. da. **Produção de Biodiesel Etílico de Óleos e Gorduras Residuais (OGR) em Reator Químico de Baixo Custo**. 2010. 57f. Dissertação (Mestrado) – Engenharia Mecânica e de Materiais. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

SILVA, Guilherme A. M. da. **Síntese Enzimática, Caracterização Físico-Química e Térmica de Biodiesel de Sebo Bovino por Rota Etílica**. 2009. 97f. Dissertação (Mestrado) – Engenharia Química. Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia de Lorena, Lorena, 2009.

SILVA, Paulo R. F.; FREITAS, Fernanda S. Biodiesel: o ônus e o bônus de produzir combustível. **Ciência Rural**, Santa Maria, v.38, n.3, p.843-851, 2008.

SILVA, T. A. R. da; NETO, W. B. Estudo da Redução da Acidez do Óleo Residual para a Produção de Biodiesel Utilizando Planejamento Fatorial Fracionado. **Revista Virtual de Química**, v. 5, n. 5, p. 828-839, 2013.

SILVA, Tatiana A. R. da. **Biodiesel de óleo residual: produção através da transesterificação por metanólise básica, caracterização físico-química e otimização das condições reacionais**. 2011. 152 f. Tese (Doutorado) - Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2011.

SOUZA, Carlos A. Sistemas Catalíticos na Produção de Biodiesel por meio de Óleo Residual. **Encontro de Energia no Meio Rural**, p. 11, 2006.

STELUTI, Andrés J. C. **Estudo do Processo de Separação das Fases Biodiesel - Glicerina por Centrifugação**. 2007. 50 f. Dissertação (Mestrado) - Engenharia Química. Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2007.

TAPANES, Neyda C. O. et al.. Biodiesel no Brasil: Matérias-primas e Tecnologias de Produção. **Acta Scientiae e Technicae**, v.1, n. 1, 2013.

TEIXEIRA, Milena C.; TAOUIL, Desiely S. G. Biodiesel: uma energia alternativa e verde. **Vértices**, Campos dos Goytacazes, v. 12, n. 3, p. 17-40, 2010.

TOLMASQUIM, Maurício T.; GUERREIRO, Amilcar; GORINI, Ricardo. Matriz Energética Brasileira: uma perspectiva. **Novos Estudos**, n.79. p. 47-69. 2007.

ULLAH, Zahoor; BUSTAM, Mohamad A.; MAN, Zakaria. Biodiesel production from waste cooking oil by acidic ionic liquid as a catalyst. **Renewable Energy**, n.77, p. 521-526, 2015.

VAN DEN DOOL, E.; KRATZ, P. A generalization of the retention index system including linear temperature programmed gas-liquid partition chromatography. **Journal of Chromatography Science**, v. 11, p. 463, 1963.

VICENTE, Gemma; MARTÍNEZ, Mercedes; ARACIL, José. Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems. **Bioresource Technology**, n.92, p. 297-305, 2004.

YAAKOB, Zahira et al.. Overview of the production of biodiesel from waste cooking oil. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, n.18, p. 184-193, 2013.

ZUNIGA, Abraham D. G. et al.. Revisão: Propriedades Físico-químicas do Biodiesel. **Pesticidas: Ecotoxicol e Meio Ambiente**, Curitiba, v. 21, p. 55-72, 2011.