

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SETOR PALOTINA
CURSO SUPERIOR DE TECNOLOGIA EM BIOCOMBUSTÍVEIS

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO BODIESEL: ESTUDO
E COMPORTAMENTO DE ANTIOXIDANTES**

Aluna: Camile Amanda Fernandez Ramiro
Orientador: Joel Gustavo Teleken

PALOTINA-PR
Agosto de 2013

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SETOR PALOTINA
CURSO SUPERIOR DE TECNOLOGIA EM BIOCOMBUSTÍVEIS

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL: ESTUDO
E COMPORTAMENTO DE ANTIOXIDANTES**

Aluna: Camile Amanda Fernandez Ramiro
Orientador: Joel Gustavo Teleken

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso Superior de Tecnologia em Biocombustíveis-UFPR/*Setor* Palotina, como requisito parcial para obtenção do grau de **Tecnólogo em Biocombustíveis**.

PALOTINA-PR
Agosto de 2013

Dedico aos meus familiares, em especial a minha mãe, Helga Ramiro, pelo amor incondicional a mim dedicado e por ser exemplo permanente de dignidade, honestidade e perseverança.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos os meus familiares e amigos por terem participado desta jornada dando todo apoio e suporte necessário.

Ao professor Joel Gustavo Teleken pela orientação, sugestões, disponibilidade e ajuda ao decorrer da minha vida acadêmica e ao decorrer deste trabalho.

A todos os professores da Universidade Federal do Paraná – *Setor Palotina*, que com seus ensinamentos contribuíram com este trabalho.

A toda equipe do Centro de Energias do Instituto de Tecnologia do Paraná pela ajuda necessária durante o estágio e elaboração desse trabalho.

RESUMO

Com o aumento da produção e comercialização dos biocombustíveis torna-se de extrema importância que o mesmo passe por análises para comprovar sua qualidade. Primeiramente foi realizado o preparo da matéria prima (neutralização, lavagem, secagem), em seguida foi realizada a produção do biodiesel. Tanto o óleo quanto o biodiesel passaram por análises. No óleo foi realizada a análise do índice de acidez. No biodiesel foram realizadas algumas análises exigidas pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis: teor de água, ponto de entupimento do filtro a frio, teor de éster, perfil de ácidos graxos livres, estabilidade à oxidação e índice de acidez. As matérias primas utilizadas foram o óleo de fritura tratado e óleo de pinhão-manso. Além disso, foi realizada a produção de biodiesel com a presença do antioxidante TBHQ numa concentração de 500 ppm, para saber como o biodiesel se comporta na presença do mesmo, neste biodiesel foi realizada somente o método de estabilidade oxidativa. A média do índice de acidez do óleo de fritura foi 0,4388 mgKOH/g e do óleo de pinhão manso foi 6,826 mg KOH/g. A média do índice de acidez do biodiesel de óleo de fritura foi 1,63 mgKOH/g e do biodiesel de óleo de pinhão manso foi 0,9 mgKOH/g. Já os resultados de estabilidade oxidativa tiveram valores de 1,29 h e 1,07 h para biodiesel de óleo de fritura (BOF) e 4,31 e 3,09 h para o biodiesel de pinhão manso (BPM). A análise de teor de água para BOF obteve os seguintes resultados 331,4 ppm e 322,3 ppm e para BPM 421,6 ppm e 434,6 ppm. O método de ponto de entupimento de filtro a frio apresentou temperatura igual a -2°C para BPM e 1°C para BOF. O teor de éster de BOF apresentou 95,17% e 95,52% e o BPM 97,96% e 98,62%. A estabilidade oxidativa do biodiesel com antioxidante apresentou 1,83 h. Com isso foi possível dizer que o biodiesel de pinhão manso foi mais satisfatório, pois apresentou melhores resultados que o biodiesel de óleo de fritura. E o biodiesel que foi utilizado antioxidante TBHQ não apresentou resultado satisfatório, pois seu tempo de indução foi próximo ao BOF sem uso de antioxidante, e como o antioxidante tem a função de atrasar a oxidação o seu resultado deveria ter sido superior ao BOF.

Palavras Chave: Biodiesel, óleo de fritura, óleo de pinhão manso, transesterificação.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1. Auto oxidação do óleo	5
FIGURA 2. Reação de transesterificação	8
FIGURA 3. Estruturas moleculares dos antioxidantes fenólicos.	10
FIGURA 4. Equipamento Rancimat.....	11
FIGURA 5. Etapas da produção de biodiesel.....	19
FIGURA 6. Óleo de pinhão manso antes da neutralização	28
FIGURA 7. Lavagem do óleo de pinhão manso	29
FIGURA 8. Óleo de pinhão manso neutralizado	29
FIGURA 9. Cromatograma biodiesel óleo de fritura	39
FIGURA 10. Cromatograma biodiesel pinhão manso	41

LISTA DE TABELAS

TABELA 1. Composição do ácido graxos do óleo de fritura e pinhão-manso.	7
TABELA 2. Temperatura final do óleo para a neutralização	17
TABELA 3. Normas regentes para os ensaios realizados.....	21
TABELA 4. Perfil em ácidos graxos do óleo de fritura.....	25
TABELA 5. Perfil em ácidos graxos do óleo de pinhão manso.	26
TABELA 6. Resultado do Índice de acidez do óleo de fritura e do óleo de pinhão manso.	27
TABELA 7. Dados referentes à temperatura e densidade dos óleos, e referente à quantidade de metanol e KOH necessário para reação de biodiesel.....	30
TABELA 8. Rendimento do biodiesel.	30
TABELA 9. Resultado dos métodos realizados.....	33
TABELA 10. Percentual de mono-, di- e triglicerídeos do BOF.	39
TABELA 11. Percentual de mono-, di- e triglicerídeos do BPM.....	41
TABELA 12. Resultado estabilidade oxidativa com diferentes concentrações.....	42

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1. Óleo Vegetal.....	3
2.1.1. Óleo de fritura.....	4
2.1.2. Pinhão-manso	5
2.2. Perfil em Ácidos Graxos	6
2.3. Biodiesel.....	7
2.3.1. Propriedades físico-químicas	9
2.3.1.1. Estabilidade oxidativa e o uso de antioxidantes	9
2.3.1.2. Ponto de Entupimento de Filtro a Frio	11
2.3.1.3. Teor de água	12
2.3.1.4. Teor de Éster.....	13
2.3.1.5. Índice de Acidez	13
3. METODOLOGIA	15
3.1. Amostragem	15
3.2. Preparo da matéria prima.....	15
3.2.1. Preparo do óleo de fritura.....	15
3.2.2. Preparo do óleo pinhão manso	16
3.2.2.1. Neutralização do óleo de pinhão manso	16
3.3. Produção de Biodiesel.....	17
3.3.1. Purificação do Biodiesel	21
3.4. Caracterização do biodiesel	21
3.4.1. Teor de Água.....	22
3.4.2. Ponto de Entupimento de Filtro a Frio	22
3.4.3. Teor de éster	22
3.4.4. Estabilidade oxidativa.....	23
3.4.5. Índice de acidez	23
3.4.6. Mono-, di- e triglicerídeo.....	23
3.5. Adição de Antioxidante.....	24

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	25
4.1.Caracterização das matérias primas	25
4.1.1. Neutralização do Pinhão manso.....	28
4.2. Produção de Biodiesel.....	30
4.2.1. Caracterização Físico-químicas do Biodiesel.....	32
4.3. Avaliação da Estabilidade Oxidativa	42
5. CONCLUSÃO	44
6. REFERÊNCIAS.....	45
ANEXOS	51

1. INTRODUÇÃO

Atualmente, a maior parte da demanda de combustíveis automotivos decorre de fontes fósseis, ou seja, não renovável. O combustível derivado do petróleo mais consumido no Brasil é o diesel e sabe-se que a combustão do mesmo, como também de outros derivados, contribuem de maneira significativa para poluição do ar e o aumento do efeito estufa com emissões de compostos sulfurados, nitrogenados, CO₂ e CO. Sendo assim, torna-se importante o aumento da participação dos biocombustíveis, já que os mesmos reduzem a emissão de poluentes na atmosfera (NEVES, 2012).

No Brasil, desde as iniciativas realizadas na década de 80, pouco se investiu nesse importante setor da economia, mas a reincidência de turbulências no mercado internacional do petróleo, aliada às pressões que o setor automotivo vem sofrendo dos órgãos ambientais, fez com que o Governo atual iniciasse um novo trabalho com vistas à utilizar óleos vegetais transesterificados na matriz energética nacional. Esse trabalho foi materializado na forma de um programa nacional, intitulado PROBIODIESEL (Portaria no. 702 do MCT, de 30 de outubro de 2002).

O programa nacional PROBIODIESEL vem se desenvolvendo nos últimos anos a partir de ações conjuntas entre os campos de tecnologia, ensino e pesquisa, e empresas e associações ligadas direta ou indiretamente ao tema sob a forma de grupos de trabalho que integram a chamada Rede Brasileira de Biodiesel. O principal objetivo deste programa é promover o desenvolvimento das tecnologias de produção, competitividade técnica, avaliar a viabilidade, socioambiental e econômica do biodiesel para o mercado externo e interno, como também a sua produção e distribuição para diferentes localidades no país (RAMOS *et al.* 2003).

O biodiesel pode ser produzido a partir de diversas oleaginosas, o pinhão manso é uma ótima alternativa, pois apresenta diversas vantagens como o alto teor de óleo presente em sua semente, baixo custo de produção, resistência a seca e pragas. O óleo de fritura também torna-se uma alternativa para produção de biodiesel visto que retiraria um resíduo indesejado do meio ambiente, além de ser uma matéria prima barata e abundante.

Porém o biodiesel tem maiores chances de sofrer processos oxidativos, para aumentar a sua resistência a oxidação são utilizados antioxidantes sintéticos com o intuito de aumentar seu tempo de indução e sua resistência a oxidação.

O presente trabalho tem por objetivo avaliar o processo de produção de ésteres metílicos utilizando as matrizes de óleo de fritura e pinhão manso e com isso realizar as análises de índice de acidez, teor de água por Karl Fischer, ponto de entupimento de filtro a frio, perfil de ácidos graxos, teor de éster e estabilidade a oxidação para verificação da sua qualidade. Além disso, efetuar a produção de biodiesel com utilização do antioxidante TBHQ para posterior análise de estabilidade oxidativa. Como objetivo específico:

- i) Produção de biodiesel sem uso de antioxidante;
- ii) Produção de biodiesel com uso de antioxidante;
- iii) Análises físico-químicas no biodiesel
- iv) Avaliação da estabilidade oxidativa do biodiesel com antioxidante.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Óleo Vegetal

Óleos e gorduras são formados por diferentes ácidos graxos que junto com o glicerol formam os triglicerídeos. Portanto o reaproveitamento de resíduos originados na indústria alimentícia para produção de biodiesel é uma alternativa de incremento da produção e da conscientização da preservação ambiental, tendo em vista a importância de buscar alternativas energéticas limpas como forma de contribuir para um desenvolvimento menos poluente (FILHO, 2010).

A matéria-prima mais utilizada para a produção de biodiesel no Brasil é o óleo de soja, porém o governo têm estimulado o uso de diversas matérias-primas como a mamona, palma e pinhão manso nas regiões semi-áridas nordestinas. O alto preço das matrizes para produção de biodiesel, tem tornado o mesmo não-competitivo economicamente frente aos combustíveis de origem fóssil, sendo necessários programas e incentivos do governo (DIB, 2010).

Para a produção de biodiesel, o óleo vegetal pode ser obtido por meio de diferentes processos de extração, tais como, prensagem mecânica, extração com fluidos supercríticos e com solventes orgânicos. A primeira forma é a mais usada, porém, o óleo geralmente apresenta elevada turbidez e elevada quantidade de água e metais, que resultam em aumento da acidez do óleo. Técnicas alternativas têm sido estudadas com o objetivo de eliminar as etapas de neutralização e degomagem, subsequentes à extração mecânica.

Na extração supercrítica, o óleo produzido é altamente puro, mas investimento para o processo é elevado, não sendo viável sua utilização na indústria de biodiesel. O processo de extração por solventes resulta em óleo com baixa turbidez, menor acidez quando comparado ao processo por prensagem e apresenta alto rendimento, sendo de custo, consideravelmente, baixo em relação à extração supercrítica. Nesse processo, a extração de óleo de sementes envolve dois diferentes mecanismos, lavagem e difusão. Geralmente é assumido que o óleo de sementes quebradas é primeiro extraído pela

lavagem com o solvente, enquanto em células intactas o óleo é lentamente extraído por difusão de massa (LEÃO *et al.* 2010).

2.1.1. Óleo de fritura

É de extrema importância que o custo da matéria prima utilizada na produção de biodiesel seja baixo. A reutilização do óleo de fritura para produção de biodiesel retiraria um composto indesejado do meio ambiente e também permitiria a geração de uma fonte de energia alternativa, renovável e menos poluente. Matérias primas de baixo custo tem atraído a atenção de produtores de biodiesel. Por isso o biodiesel tem se tornado um grande atrativo, pois consegue utilizar diversas oleaginosas como matéria prima e porque tem a opção de reaproveitamento de gordura animal ou óleos residuais para obtenção do biocombustível, transformando o que seria resíduo descartável em fonte de energia (DIB, 2010). Outra alternativa é o uso de óleo não comestível, como o pinhão manso, o que permite o desenvolvimento de uma cadeia produtiva independente da de alimentos (ROSCOS, 2008).

O óleo residual utilizado para produção de biodiesel traz vantagens com relação aos óleos virgens. Cerca de 2/3 dos custos associados ao combustível é referente ao valor da matéria prima, ou seja, 70 % do custo de produção de combustível esta atrelado ao valor da matéria-prima. Portanto a utilização do óleo residual faz com que o preço do produto final, o biodiesel seja reduzido (ALVES, 2010).

Já o óleo de fritura passa por uma série de degradações. As degradações pelas quais os óleos vegetais passam são a polimerização que é a extensa condensação de monômeros de ácidos graxos poli-insaturados a altas temperaturas por períodos prolongados; a hidrólise, que consiste na liberação de ácidos graxos, glicerina, mono e diglicerídeos; e a oxidação, que ocorre nos ácidos graxos com duplas ligações. A oxidação é a principal causa de deterioração (MORETTO *et al.* 2002; REDA e CARNEIRO, 2007; HELLÍN e PILAR RUEDA, 1984)

Para Rosenhaim (2009) a oxidação dos óleos e gorduras acontece através da reação em cadeia de radicais livres em três etapas: iniciação, propagação e terminação

(Figura 5). O radical livre (R^\bullet) apresenta um número ímpar de elétrons, sendo, portanto, altamente reativo e instável.

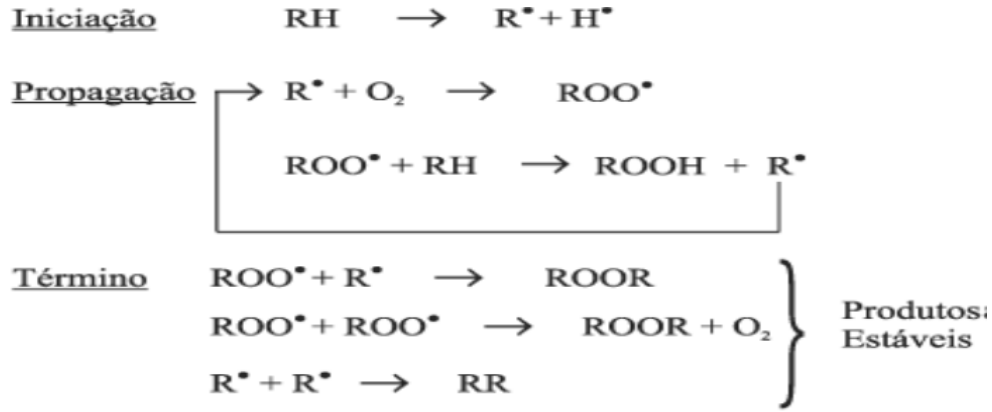


FIGURA 1. Auto oxidação do óleo (ROSENHAIM, 2009).

2.1.2. Pinhão-manso

O Pinhão-manso, *Jathropa curcas*, (*Euphorbiaceae*) tem recebido muito interesse a nível internacional e no Brasil por seu elevado teor em óleo (38 a 48% na semente) e o mais baixo custo de produção (R\$ 0,40 por litro de biodiesel). Porém mesmo apresentando essas vantagens de produção, existe falta de informação tecnológica, agrônômica e genética. Esta ausência de conhecimento restringe o aumento de competitividade e por consequência, seu plantio em grandes áreas representa um investimento de alto risco.

Os dados sobre o impacto de agentes biológicos (plantas daninhas, fungos, insetos etc.) na cultura são insuficientes, porém plantações em grandes extensões é esperado que haja a presença desses agentes biológicos, como tem ocorrido em outros países com grandes áreas cultivadas com essa cultura como China, Índia, Filipinas, Malásia, Nicarágua e Honduras.

O pinhão manso apesar de ser encontrado em diversos estados brasileiros como cerca viva, e como matéria prima para a produção de sabão e iluminação de lamparinas ainda é praticamente desconhecido no país. Poucos casos foram relatados

sobre pragas e doenças, na maioria das vezes como simples constatações de ocorrência (FRANCO *et al.* 2008).

O pinhão-manso pertence à família das euforbiáceas, a mesma da mamona, e é uma espécie natural do Brasil. Pode ser cultivado em áreas de solos pouco produtivos e de clima desfavorável à maioria das culturas alimentares tradicionais, como por exemplo, no Semiárido nordestino. Essa oleaginosa é resistente à seca e pouco suscetível a pragas e doenças. É um arbusto que pode atingir mais de 3 metros de altura em condições especiais (MELO *et al.* 2009).

Segundo Durães e Laviola (2009) para o uso do pinhão manso precisamos reconhecer dois fatos. Um fato-solução: Existe a necessidade das iniciativas públicas e privadas se vincularem para busca de maior conhecimento e compreensão no uso genético da espécie, o ajuste dos sistemas de produção, a adequabilidade local e regional da espécie; e, um fato-gargalo: a espécie ainda não tem domínio tecnológico definido (DURÃES e LAVIOLA, 2009).

2.2. Perfil em Ácidos Graxos

Os óleos provenientes de diferentes fontes possuem diferentes composições de ácidos graxos, podendo variar o comprimento da cadeia carbônica, o número de insaturações e ainda possuir outras funções químicas (PARDO, 2010). Os principais componentes do óleo vegetal e gordura animal são os triacilgliceróis, Quimicamente, os triacilgliceróis são éster de ácidos graxos com glicerol (1,2,3 – propanotriol).

A cromatografia gasosa é um método muito utilizado para quantificar os ácidos graxos que compõem o óleo, gordura ou seus derivados (GARCIA, 2006). Na Tabela 1 são apresentados as concentrações médias de ácidos graxos para os óleos de fritura e pinhão-manso.

TABELA 1. Composição do ácido graxos do óleo de fritura e pinhão-manso.

Ácidos Graxos	Ácidos graxos	Óleo de Fritura	Pinhão-manso
		Concentração (%)	Concentração (%)
C16:0	Palmítico	5 - 14,5	13,80
C18:0	Esteárico	1,5 – 6	4,80
C18:1	Oléico	53 – 66	35,89
C18:2	Linoléico	15 – 21	44,43
C18:3	Linolênico	4 – 9	0,14

FONTE: Ruschel, 2010, Brasilino, 2010

A diferença nas características físico-químicas dos diversos óleos vegetais é consequência da composição em ácidos graxos. Por sua vez, as propriedades do óleo são decisivas para definir a qualidade do biodiesel, que é suscetível à oxidação quando exposto ao ar, o que resulta em elevação da acidez e da viscosidade, formação de gomas e sedimentos. Portanto, o perfil de ácidos graxos do óleo vegetal, utilizado como matéria-prima, é um fator importante na determinação da estabilidade. Geralmente os ácidos graxos mais insaturados, como o linoléico e o linolênico, respectivamente, com duas e três insaturações, são mais suscetíveis à oxidação (ANTHONISEN, 2007).

O óleo de refinado quando passa pelo processo de fritura induz diferentes reações químicas, isso resulta no desenvolvimento de diferentes produtos da decomposição dos óleos e gorduras. A decomposição dos ácidos graxos insaturados formam compostos que durante o processo de fritura afetam a disponibilidade dos ácidos graxos essenciais, linoléico e α -linolênico (SINIBAL e FILHO, 2004).

2.3. Biodiesel

Pela definição da Lei Nacional 11.097 de 13/01/2005, o biodiesel pode ser classificado como um combustível alternativo, de natureza renovável, que possa oferecer vantagens sócio-ambientais ao ser empregado na substituição total ou parcial do diesel de petróleo em motores de ignição por compressão interna (motores do ciclo Diesel). Pode ser produzido a partir de gorduras animais ou de óleos vegetais, existindo dezenas de espécies vegetais no Brasil que podem ser utilizadas, tais como: mamona, dendê (palma), girassol, babaçu, amendoim, pinhão manso e soja, dentre outras (CHRISTOFF, 2006).

Para Filho (2010) e Borsato *et al.* (2010) O biodiesel é um combustível produzido a partir de óleos vegetais ou gorduras animais e um álcool (metanol ou etanol), na presença de um catalisador ácido ou básico (Figura 1), processo chamado de transesterificação.

A reação de biodiesel com utilização do metanol em meio alcalino homogêneo é o processo de produção mais utilizado. Os catalisadores mais utilizados são os alcóxidos metálicos, esses catalisadores podem ser acrescentado diretamente na reação ou produzidos *in situ*, mediante a dissolução de hidróxido de sódio ou de potássio no álcool utilizado como agente de transesterificação (RAMOS *et al.* 2011).

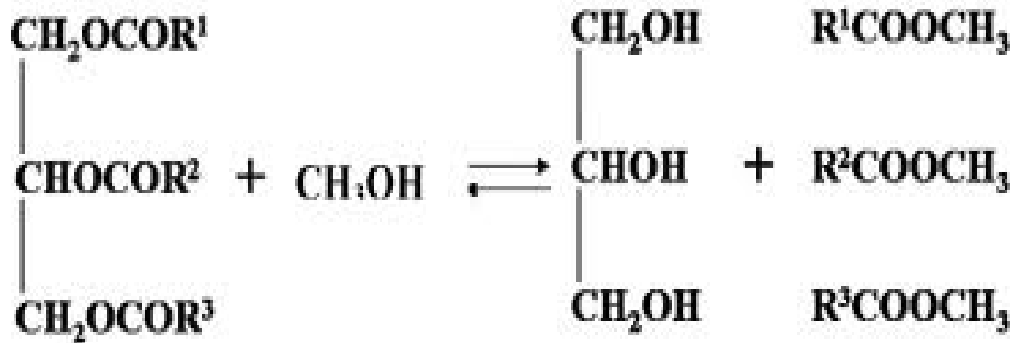


FIGURA 2. Reação de transesterificação (NEVES,2012).

O biodiesel apresenta diversas vantagens se comparados com os combustíveis e origem fóssil, é virtualmente livre de enxofre e compostos aromáticos; caráter não tóxico e biodegradável; menor emissão de partículas; maior ponto de fulgor; teor médio de oxigênio; alto número de cetano, além de ser proveniente de fontes renováveis (FERRARI, 2005).

A Alemanha é o maior produtor e consumidos de biodiesel, produz aproximadamente 42% da produção mundial, a matéria prima mais utilizada é do óleo extraído da colza. O segundo maior produtor europeu é a França que produz anualmente 460 mil toneladas por ano. O biodiesel é misturado ao óleo diesel numa proporção de 5 %. Porém, esse percentual deverá ser elevado 8 %. O transporte público francês já utiliza uma mistura de 30 % de biodiesel (SANTOS, 2008).

2.3.1. Propriedades físico-químicas

A regulamentação e fiscalização do mercado de combustíveis automotivos do Brasil são de responsabilidade da Agência Nacional do Petróleo, Gás e Biocombustíveis (ANP). A resolução que regulamenta a qualidade do biodiesel é Nº 14, de 11.5.2012. Para utilização do biodiesel, a agência exige um conjunto de especificações e padrões de qualidade (ANP, 2012). Segundo Oliveira (2012) as especificações podem ser divididas em três grupos: propriedades físicas, como a massa específica, composição como o teor de ésteres, e de desempenho, como a estabilidade à oxidação.

2.3.1.1. Estabilidade oxidativa e o uso de antioxidantes

Uma das desvantagens do uso do biodiesel é sua baixa resistência aos processos oxidativos, que é explicado pelo alto percentual de ésteres de ácidos graxos insaturados presentes em determinadas matérias-primas, portanto existe a necessidade do uso de antioxidantes para correção da estabilidade oxidativa, normatizada pelos parâmetros da ANP (CALIXTO, 2011).

Os óleos vegetais apresentam naturalmente antioxidantes como tocoferóis, esteróis e tocotrienóis. Porém esses antioxidantes são afetados pela produção de biodiesel e pelo processo de refino de óleos vegetais. O processo de produção que inclui uma etapa de destilação para a purificação dos ésteres metílicos acarreta na diminuição ou eliminação dos antioxidantes naturais no produto final, fazendo com que o biodiesel apresente baixa estabilidade.

Para garantir a estabilidade e qualidade do biodiesel, é essencial o emprego de antioxidantes. Pois retardam o início da reação de oxidação, os antioxidantes sintéticos reagem com os radicais livres formando compostos estáveis que impossibilitam a propagação das reações de formação de compostos oxidados.

De acordo com a grau de remoção destes compostos e o grau de instauração dos éteres, a utilização de aditivos antioxidantes se torna uma necessidade. Os

antioxidantes mais utilizados para produção de biodiesel, incluindo alguns aditivos desenvolvidos para combustíveis de petróleo, são: butilhidroxitolueno (BHT), butilhidroxianisol (BHA), tercbutilhidroquinona (TBHQ), propilgalato (PG) e pirogalol (PA) (Figura 2) (DIAS *et al.* 2012).

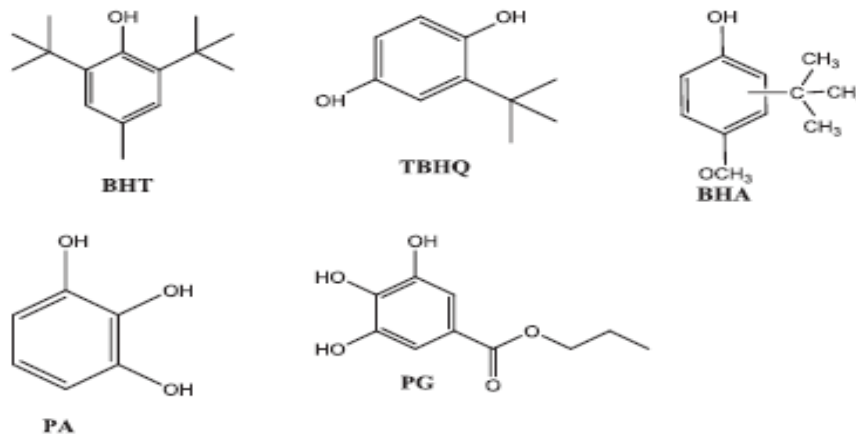


FIGURA 3. Estruturas moleculares dos antioxidantes fenólicos (DIAS *et al.* 2012).

A estabilidade oxidativa do óleo e do biodiesel é essencial para o controle de qualidade, principalmente no que diz respeito ao seu armazenamento. Ela é expressa como período de tempo necessário para alcançar o ponto que a oxidação aumenta subitamente. Este método é empregado para determinação da estabilidade oxidativa do biodiesel, sob condição acelerada de oxidação. Os equipamentos automáticos mais utilizados para determinação da estabilidade oxidativa são o Rancimat (Figura 3) e o OSI (Oil Stability Index - Índice de Estabilidade Oxidativa). O Rancimat é o mais utilizado para determinação de estabilidade oxidativa na forma finalizada, sob condição acelerada de oxidação, segundo a norma EN 14112 (GALVÃO, 2007).

O método de estabilidade oxidativa utilizando o RANCIMAT permite avaliar diversos tipos de óleos e de biodiesel levando-se em conta a alteração na composição em ácidos graxos livres e também permite dizer se a adição de antioxidante foi eficaz e se o biodiesel está com algum tipo de contaminação. Este método apresenta com vantagem ser muito mais rápido, podendo substituir outras técnicas de longa duração nos quais podem ser avaliados os efeitos dos metais dos tanques de armazenamento. O tempo de indução determinado por este método pode ser correlacionado a diferentes

parâmetros de controle de qualidade do produto tais como: índice de peróxido, índice de anisidina, viscosidade cinemática, teor de ésteres, índice de acidez e teor de polímeros. (SILVA *et al.* 2010).

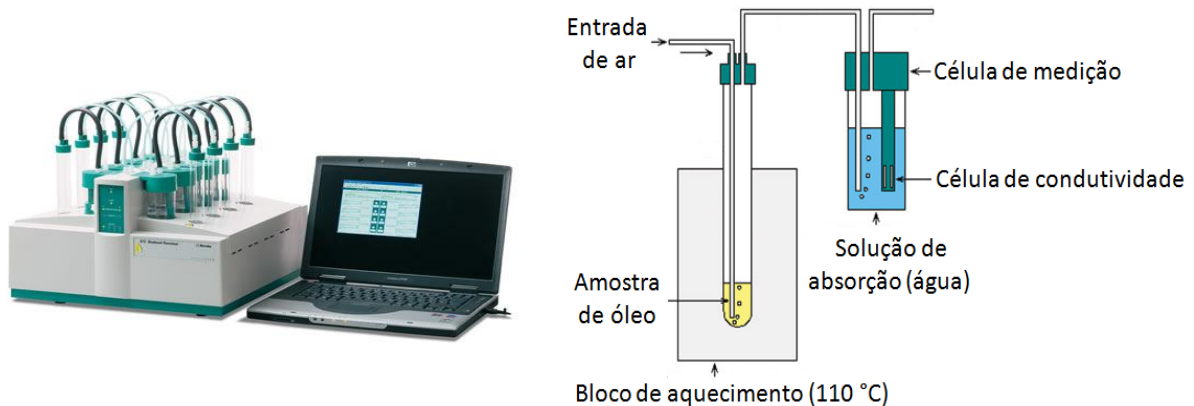


FIGURA 4. Equipamento Rancimat(MELO, 2009)

2.3.1.2. Ponto de Entupimento de Filtro a Frio

Segundo Cavalcante *et al.* (2011) outra análise importante é o ponto de entupimento de filtro a frio (PEFF), que determina a maior temperatura em que o biodiesel não flui por um filtro-tela padronizado, ou leva mais de 60 segundos para passar pelo mesmo.

Em regiões de clima mais frio, as baixas temperaturas provocam o surgimento de cristais no biodiesel. Esta tendência cresce à medida que aumenta a quantidade de cadeias saturadas, como nas gorduras. Esta cristalização pode criar problemas no motor, como o entupimento de filtros e bicos injetores. Como forma de se avaliar as propriedades do biodiesel a baixas temperaturas, o ensaio utilizado pela ANP é o de ponto de entupimento de filtro a frio. Neste caso, é verificada a mais alta temperatura na qual dado volume do combustível é impedido de atravessar um filtro padrão. Na região sul do Brasil, onde o controle é mais restritivo, o valor máximo neste ensaio varia de 5°C nos meses mais frios até 14°C nos meses mais quentes (OLIVEIRA, 2012, MARQUES *et al.*2008; KNOTHE, 2008)

2.3.1.3. Teor de água

A presença de água no biodiesel pode causar a hidrólise do biodiesel resultando em ácidos graxos livres, além disso esta relacionada a proliferação de micro-organismos, corrosão em tanques de estocagem com deposição de sedimentos. Como o biodiesel apresenta a característica de absorver umidade, o teor de água deverá ser monitorado durante o armazenamento.

A norma brasileira indica o método ASTM D6304 que utiliza o método colouométrico (Karl Fischer), com maior sensibilidade para determinar o teor de água, fixando a concentração máxima aceitável de água no biodiesel em 350 mg/Kg (LÔBO *et al.* 2009; RANP 14/12).

Existem diferentes técnicas para remover a água dos combustíveis. Uma das técnicas é por evaporação, este método pode ser realizado a vácuo ou a pressão atmosférica, esta técnica apresenta como vantagem seu nível energético, já que é realizado a baixas temperaturas, como também a nível químico, uma vez que o biodiesel degrada-se a altas temperaturas aumentando assim sua viscosidade. O biodiesel possui uma coloração amarelo palha ou quase incolor depois da evaporação da água. Outra técnica muito utilizada é a decantação, este método retira a água em suspensão e apresenta como vantagem o não consumo de energia apesar de ser um método demorado. Porém pode ser acelerado com o aumento da temperatura (MARTINS e PEREIRA, 2007).

Um estudo de Dias *et al.*(2012)e Moreira (2009), mostra que quando um biodiesel com teor de água acima do que é estabelecido pela legislação é sujeito a evaporação sob pressão reduzida a 60 °C, o seu teor de água fica dentro do estabelecido pela ANP. Portanto a metodologia utilizada deve ser ajusta, de forma a diminuir o teor de água para valores compatíveis com o estabelecido pelo controlo de qualidade.

2.3.1.4. Teor de Éster

Na determinação do teor de ésteres em biodiesel diferentes técnicas podem ser empregadas. Entre as principais técnicas utilizadas destacam-se a cromatografia gasosa com detector por ionização em chama (CG/DIC) este método quantifica ésteres graxos metílicos com cadeias de 14 a 24 carbonos, saturados ou insaturados, cromatografia gasosa com detector seletivo de massas (CG/DSM), cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), cromatografia líquida com detector seletivo de massas (CL/DSM), ressonância magnética nuclear de hidrogênio e carbono (RMN- ^1H e ^{13}C) e infravermelho próximo (IV) são alguns exemplos (MARQUES, 2010).

Este método confirma se houve a conversão em ésteres metílicos na reação de transesterificação. A ANP estabelece uma percentagem mínima em ésteres de 96,5 % massa para o biodiesel. O teor de ésteres é importante para prevenir a utilização de misturas ilegais. Uma baixa conversão em éster metílicos pode ser decorrente a diversos fatores: má escolha das condições reacionais, tratamento insuficiente da matéria-prima, ou mesmo pela presença de impurezas, álcool ou glicerina residuais no produto final.

Grande parte destes compostos é retirada na etapa de purificação, portanto quanto mais eficaz e rigorosa for esta etapa, maior será a conversão em ésteres (MOREIRA, 2009). A norma europeia EN 14103 indica a cromatografia gasosa com detector por ionização em chama (CG/DIC) com padronização interna. Heptadecanoato de metila é o padrão interno (MARQUES, 2010).

2.1.3.5. Índice de Acidez

Segundo Völz (2009) o índice de acidez é definido como o número de miligramas de hidróxido de potássio necessário para neutralizar os ácidos livres de uma grama da amostra, o índice de acidez revela o estado de pureza do óleo.

A qualidade do biodiesel esta associada ao índice de acidez, o elevado índice de acidez tem efeito negativo, podendo catalisar reações intermoleculares dos

trigliceróis, e também prejudica a estabilidade térmica do combustível na câmara de combustão, o índice de acidez influencia na hidrólise do biodiesel e oxidação quando em valores altos. Também, no caso do emprego carburante do óleo, a alta acidez livre tem ação corrosiva sobre os componentes metálicos do motor. Assim, o monitoramento do índice de acidez é de fundamental importância durante o armazenamento, pois a alteração dos valores neste período pode significar a presença de água (TEIXEIRA, 2010).

3. METODOLOGIA

3.1. Amostragem

O óleo de pinhão-manso utilizado nesse trabalho foi cedido pelo Instituto Agrônômico do Paraná - IAPAR e o óleo de fritura pelo Instituto de Tecnologia do Paraná – TECPAR, através da parceria com a Prefeitura Municipal de São José dos Pinhais. O óleo de pinhão manso ficou armazenado em recipiente de plástico com capacidade de 60 litros, porém foram utilizados apenas 3 L do óleo, sendo utilizado para caracterização do mesmo.

E para produção de biodiesel foram utilizadas 500 mL. Já o óleo de fritura ficou armazenado num recipiente de aço inoxidável e foi utilizado cerca de 500 mL para cada reação. A produção de biodiesel foi realizada conforme procedimento seguido pelo laboratório do Centro de energias (CEN) com auxílio da apostila de “Produção de Biodiesel – Instruções gerais sobre a produção em laboratório”. Os experimentos realizados para este trabalho foram realizados no laboratório CEN pertencente ao TECPAR.

3.2. Preparo da matéria prima

3.2.1. Preparo do óleo de fritura

Inicialmente foi realizado o preparo do óleo de fritura. Foi realizado o índice de acidez da amostra, conforme equação abaixo (EQUAÇÃO 1).

$$\text{Índice de Acidez} = \frac{(A-B) \times M \times 56,1}{W} \quad (1)$$

Sendo:

A o volume, em mililitros, de solução de alcoólica KOH

B o volume de KOH correspondente a A para titulação do branco, em mililitros;
M a concentração da solução de KOH, em mol/L por litro;

3.2.2. Preparo do óleo pinhão manso

O preparo do óleo de pinhão manso procedeu-se da mesma forma que o óleo de fritura, inicialmente foi realizado o índice de acidez do mesmo. Porém apenas o óleo de pinhão manso passou pelo processo de neutralização.

3.2.2.1. Neutralização do óleo de pinhão manso

Para neutralização do óleo de pinhão manso foram realizadas lavagens com hidróxido de sódio (EQUAÇÃO 2) e água (EQUAÇÃO 3)

$$\text{Massa de NaOH} = \frac{m_{\text{óleo}} \times \text{NA} \times 0,07142 \times 1,10}{P_{\text{NaOH}}} \quad (2)$$

Onde:

m_{NaOH} - é a massa de hidróxido de sódio, em Kg;

$m_{\text{óleo}}$ - é a massa do óleo em Kg;

NA - é o número de acidez do óleo, em mgKOH/g amostra;

P_{NaOH} - é a pureza do NaOH em %m/m;

$$V_{\text{água}} = \frac{m_{\text{NaOH}} \times P_{\text{NaOH}}}{[\text{NaOH}]} \quad (3)$$

Sendo:

$V_{\text{água}}$ volume da água, em litros;

m_{NaOH} massa de NaOH calculada para neutralizar o óleo, Kg;

[NaOH] concentração de NaOH em % m/m;

P_{NaOH} pureza do NaOH, em % m/m;

A solução de NaOH foi adicionada, e iniciou o aquecimento gradativo do óleo durante a adição da solução alcalina até a temperatura final recomendada (Tabela 3) de acordo com a acidez do óleo. A agitação foi mantida de 20 a 30 minutos, em seguida houve a decantação e a fase inferior foi removida.

TABELA 2. Temperatura final do óleo para a neutralização

%AGL	Temperatura, °C
1,0 – 1,5	90 – 95
1,5 – 3,0	65 – 70
3,0 ou maior	50 – 55

Fonte: Adão (2009).

Posteriormente foi realizada a lavagem com objetivo de eliminar resíduos de borra na massa de óleo, a lavagem foi efetuada por 3 vezes com porções de 10-20% volume de água quente. A água foi aquecida a 90°C, foi adicionada 10% de água quente ao óleo, sob fraca agitação por 5 minutos. A fase aquosa inferior foi removida.

Em seguida foi realizada a etapa de secagem do óleo que consiste na redução do percentual de água no óleo através de evaporação sob vácuo, para isso o óleo foi colocado num kitassato e foi conectado a bomba de vácuo, em seguida foi aquecido a 85°C, sob agitação constante por 40 minutos.

3.3. Produção de Biodiesel

Foi realizada reação de transesterificação por rota metílica via catalise alcalina (Figura 4). O mesmo processo de produção de biodiesel foi realizado para as duas matrizes do óleo de fritura e óleo de pinhão manso. Inicialmente foi necessário realizar os cálculos referentes às equações 4 e 6, para conhecimento da quantidade de metanol e KOH a ser utilizado.

$$\text{Quantidade de metanol (ml)} = \frac{V_{\text{óleo}} \times d_{\text{óleo}} \times \text{RM}}{d_{\text{metanol}}} \quad (4)$$

Onde:

$V_{\text{óleo}}$ - volume de óleo em mililitros;

$d_{\text{óleo}}$ – densidade do óleo em g/mL;

d_{metanol} – densidade do metanol em g/mL

RM – Relação molar álcool/óleo expressa pela Equação 5

$$\text{RM} = \frac{6 \times \text{MM}_{\text{metanol}}}{\text{MM}_{\text{trioleína}}} \quad (5)$$

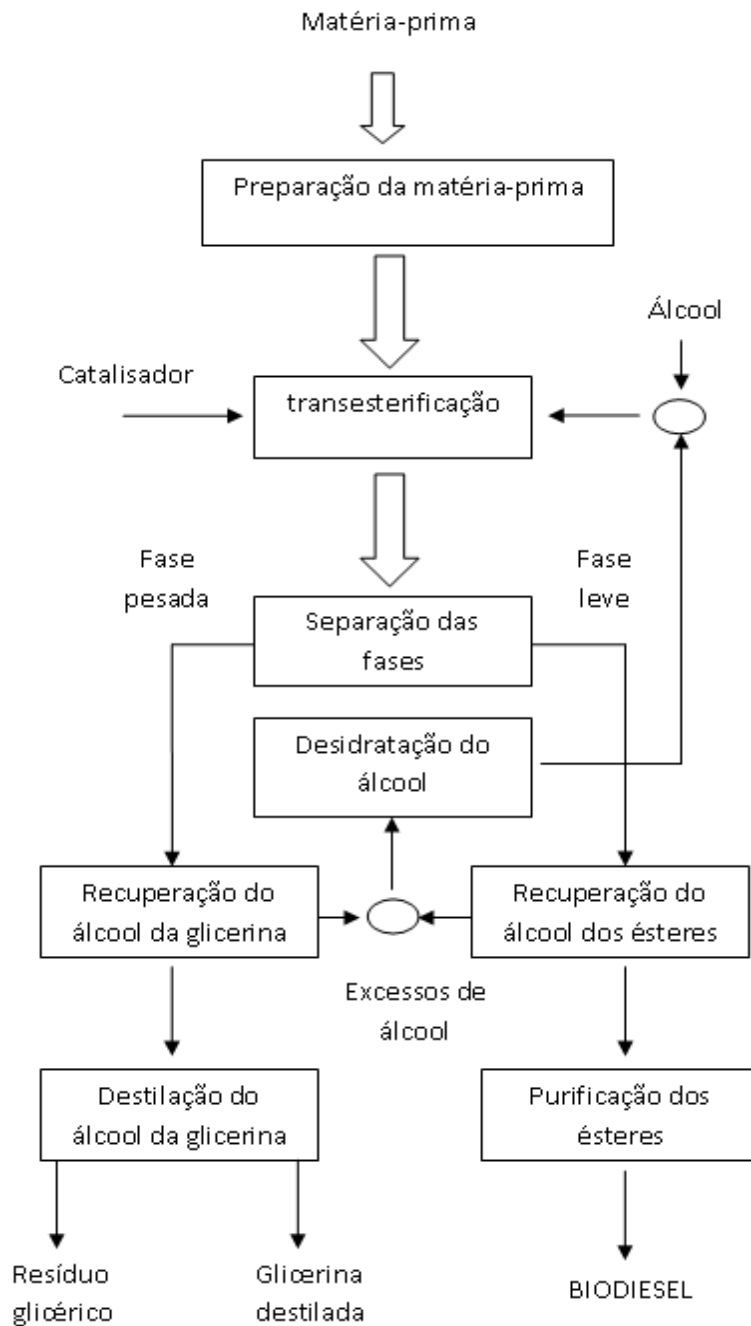


FIGURA 5. Etapas da produção de biodiesel (ALVES, 2010).

Em geral, a fim de favorecer a reação de transesterificação, um excesso de 100% de metanol foi utilizado. Sendo assim, a razão molar 6:1 (álcool:óleo) foi considerada a fim de reduzir o caráter reversível da reação. A massa molar do metanol

corresponde a 32,04 g/mol. A massa molar da trioleína do óleo de soja corresponde a 885,46 g/mol, foi utilizada a massa molar da trioleína do óleo de soja.

$$\text{Quantidade de KOH (g)} = \frac{\text{Massa}_{\text{KOH/Neutralizar}} + \text{Massa}_{\text{KOH/Catalisar}}}{\text{Pureza}_{\text{KOH}}} \quad (6)$$

$$\text{Massa}_{\text{KOH/Neutralizar}} = V_{\text{óleo}} \times d_{\text{óleo}} \times \text{NA}_{\text{óleo}} \times 0,001 \quad (7)$$

$$\text{Massa}_{\text{KOH/Catalisar}} = V_{\text{óleo}} \times d_{\text{óleo}} \times Y_{\text{cat}} \quad (8)$$

Onde:

NA – Índice de acidez do óleo em mgKOH/g;

$V_{\text{óleo}}$ – Volume do óleo em mililitros;

$d_{\text{óleo}}$ – densidade do óleo em g/mL;

Y_{cat} – quantidade de catalisador necessário para reação em % massa

Obs: considerar 1% de catalisador

Para melhor eficiência reacional a mistura álcool/catalisador foi dividida com a proporção 70:30 em volume.

Posteriormente foi adicionado o óleo no reator (balão de três bocas) e aquecido até a temperatura de 60°C, primeiramente foi diluído 70% volume da mistura álcool/catalisador. Quando se atingiu a temperatura o catalisador foi adicionado aos poucos. A mistura foi mantida sob agitação constante por um tempo de reação de 1 hora numa temperatura de 60-65 °C. Após o tempo de reação, a mistura reacional foi transferida para um funil de separação, para posterior retirada da fase inferior (glicerina).

A fase éster foi novamente colocada no reator, para ser acrescentado o restante da mistura do catalisador (30% volume). A mistura foi mantida sob agitação constante num tempo de reação de 1 hora numa temperatura de 60-65°C. Após o término do tempo de reação, a mistura reacional voltou para um funil de separação.

3.3.1. Purificação do Biodiesel

A purificação do biodiesel foi realizada com o processo de lavagem da fase éster. Para isso, a fase éster foi mantida a 50⁰C e a água (10% volume água/volume éster) foi adicionada, a agitação permaneceu durante 5 minutos. Após a separação da fase aquosa em um funil de separação duas novas etapas de lavagem foram realizadas.

Para secagem da fase éster, o mesmo foi submetido ao vácuo moderado por 1 hora a uma temperatura de 70-80⁰C. Por fim foi feito o cálculo do rendimento (EQUAÇÃO 9).

$$\text{Rendimento} = \frac{\text{Massa de biodiesel}}{\text{Massa de óleo}} \times 100\% \quad (9)$$

3.4. Caracterização do biodiesel

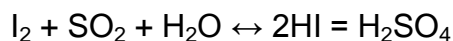
Todos os métodos de caracterização físico-químicos do biodiesel foram realizados de acordo com suas determinadas normas de ensaio exigidos pela ANP N^o 14, de 11.5.2012 (Tabela 3).

TABELA 3. Normas regentes para os ensaios realizados.

Ensaio	Norma
Teor de Água	ASTM D 6304
Ponto de Entupimento de Filtro a Frio	NBR 14747
Teor de Éster	EN 14103
Perfil de Ácidos Graxos	EN 14105
Estabilidade a Oxidação	EN 14112
Índice de Acidez	NBR 14448

3.4.1. Teor de Água

Este método é baseado na oxidação de SO₂ pelo I₂ em presença de água. Este também é o princípio de determinação iodométrica de SO₂ em solução aquosa.



O aparelho utilizado foi o analisador de água pelo método de Karl Fischer coulométrico, modelo 756KF pelo fabricante Metrohm.

3.4.2. Ponto de Entupimento de Filtro a Frio

Este método descreve a determinação da temperatura do ponto de entupimento de filtro a frio de óleo diesel incluindo aqueles contendo aditivos e biodiesel, utilizando o aparelho automatizado. O aparelho utilizado é do fabricante Tanaka Scientific Limited modelo AFP- 102.

3.4.3. Teor de éster

Este método especifica uma análise para a determinação do teor de éster em ésteres de ácidos graxos para uso como combustível. O procedimento permite verificar se o teor de éster está maior que 90 % em massa.

É utilizado o cromatógrafo a gás equipado com detector de ionização em chama, com injetor Split/splitless, com coluna capilar de sílica fundida, com fase estacionária de polietilenoglicol quimicamente ligada e dimensões 30 m X 0,25mm X 0,25 µm.

3.4.4. Estabilidade oxidativa

Mede o período de indução em horas que uma amostra resiste a oxidação acelerada. Período de indução é o tempo medido em horas, desde o início do aquecimento até o aumento da formação de produto de oxidação. O equipamento utilizado foi o RANCIMAT do fabricante Methorom AG modelo 743.

3.4.5. Índice de acidez

Este método descreve a determinação dos constituintes ácidos em produtos de petróleo, biodiesel e óleos lubrificantes solúveis ou parcialmente solúveis em misturas de tolueno e isopropanol na faixa de número de acidez de (0,1 a 150) mg/g KOH.

Em óleos novos e usados, os constituintes que podem ser considerados como tendo características ácidas incluem os ácidos orgânicos e inorgânicos, ésteres, compostos fenólicos, lactonas, resinas, sais de metais pesados, sais de amônia e outras bases fracas, sais ácidos de ácidos polibásicos e aditivos como inibidores e detergentes. Foi utilizado o titulador potenciométrico automático Trituline modelo Alpha Plus TL20 do fabricante 20.

3.4.6. Mono-, di- e triglicerídeo

Este método foi realizado com o cromatógrafo a gás equipado com detector de ionização em chama, injetor tipo on-collun. Coluna capilar de sílica fundida, com fase estacionária 5 % fenil-polidimetilsiloxano e dimensões 15 m X 0,32 mm X 0,10 µm. Padrões de monoleína, dioleína e trioleína foram utilizados para identificar os picos referentes à monoglicerídeos, diglicerídeos e triglicerídeos.

3.5. Adição de Antioxidante

Primeiramente foi adicionado antioxidante com diferentes concentrações de TBHQ (500 ppm, 1000 ppm e 2000 ppm) ao biodiesel de óleo de fritura que já estava pronto, em seguida foi realizado o método de estabilidade oxidativa. Após os resultados do método foi escolhido a concentração de TBHQ que mais se aproximou do exigido pela norma, neste caso o antioxidante com concentração de 500 ppm. O antioxidante foi adicionado ao óleo de fritura e em seguida realizou-se a reação de transesterificação da mesma maneira que foi realizado com as outras matérias primas. No biodiesel com antioxidante foi realizado apenas o método de estabilidade oxidativa.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização das matérias primas

A qualidade do produto final, o biodiesel, depende das características do óleo ou gordura utilizado na reação. Abaixo são apresentados os valores dos ácidos graxos referentes ao óleo de fritura (Tabela 4) e pinhão manso (Tabela 5), em anexo ao final do trabalho são apresentados os cromatogramas.

TABELA 4. Perfil em ácidos graxos do óleo de fritura.

Nome	Quantidade [% Área]
Mirístico - C14:0	0,21
Palmítico - C16:0	12,23
Palmitoléico - C16:1n9	0,60
Esteárico - C18:0	4,02
Oléico - C18:1n9	32,65
Linoleico - C18:2n6	44,07
Linolênico - C18:3n3	4,07
Araquídico - C20:0	0,35
Behênico - C22:0	0,46
Desconhecidos	1,34

TABELA 5. Perfil em ácidos graxos do óleo de pinhão manso.

Nome	Quantidade [% Área]
Palmítico - C16:0	13,73
Palmitoléico - C16:1n9	0,92
Esteárico - C18:0	5,85
Oleico - C18:1n9	40,58
Linoleico - C18:2n6	37,93
Linolênico - C18:3n3	0,31
Araquídico - C20:0	0,19
Eicosenóico – C20:1n9	0,17
Erúcico - C22:1n9	0,17
Desconhecidos	0,15

Segundo Silva (2008) as cadeias de ácidos graxos representam 95% da composição dos trigliceróis, além de serem determinantes na classificação entre óleos e gorduras, são responsáveis pela diversificação entre óleos vegetais.

Ácidos graxos saturador e polinsaturado apresentam características indesejáveis para o biodiesel. Os combustíveis que proporcionam melhores resultados são aqueles que possuem maiores quantidade de ácidos graxos combinados monoinsaturados, como o oléico e ricinoléico (CÉZAR, 2010 e ALVES, 2010).

Sendo assim, o óleo de pinhão manso apresenta valores melhores quando comparado com o óleo de fritura, pois contêm mais ácidos graxos monoinsaturados (oleico) 40,58% e menos ácido graxos polinsaturados (linoleico) 37,93%, este último responsável por boa parte de um biodiesel de baixa qualidade.

O óleo de fritura apresenta uma maior quantidade de ácido graxo polinsaturado (linoleico) 44,07% e uma menor quantidade de monoinsaturado (oleico) 32,65%. Teoricamente então o óleo de fritura apresenta maior chance de sofrer oxidação, pois apresenta maior quantidade de ácido graxo polinsaturado. Os ácidos graxos insaturados são mais suscetíveis ao ataque do oxigênio, pois os mesmos atuam como sítios de desestabilização da molécula.

Fatores como região e época que foi produzido o fruto, tipo de solo, entre outros fatores afetam a composição química do óleo. Essas características podem determinar a composição de ácidos graxos do óleo.

Inicialmente é necessário que seja realizado o índice de acidez dos óleos para saber se é preciso efetuar a neutralização do mesmo.

Após o conhecimento do perfil de ácidos graxos, foi iniciada a caracterização do óleo das matrizes.

É importante se conhecer a acidez do óleo e do biodiesel, para evitar problemas no processo de transesterificação, pois um índice de acidez elevado acarreta o consumo exagerado de catalisador entre outros problemas.

O índice de acidez foi realizado conforme norma NBR 14448. Na Tabela 6 são apresentados os valores correspondentes ao biodiesel.

TABELA 6. Resultado do Índice de acidez do óleo de fritura e do óleo de pinhão manso.

Amostra	Média do Índice de Acidez
Óleo de fritura	0,4363mg KOH/g
Óleo Pinhão-Manso	6,826mg KOH/g

Observa-se na tabela 6 que o óleo de pinhão manso obteve um índice de acidez bem mais elevado que o óleo de fritura, isso acontece, pois o óleo de pinhão manso passou mais tempo armazenado que o óleo de fritura, e isso favorece a ocorrência do processo de oxidação do mesmo, que afeta diretamente a acidez do óleo. Portanto é de suma importância o monitoramento da acidez durante o armazenamento, pois valores muito altos podem indicar a presença de água.

É importante salientar que diferentes culturas de oleaginosas irão apresentar diferentes valores de acidez de acordo com as características a qual esta planta foi submetida. O óleo de fritura origina-se do óleo refinado que apresenta menor acidez, já o óleo de pinhão manso pode apresentar maior acidez devido a sua característica de rusticidade.

Silva (2008) analisou o índice de acidez de 4 amostras de óleos residuais, das quais a temperatura utilizada no processo de cocção era entre 210° a 300°C. Mesmo com valores altos, as amostras mostraram-se de qualidade, pois o índice de acidez não chegou a 1,5%, mesmo para estabelecimentos que utilizaram o óleo por 15 dias. No entanto o autor comprova que quando se utiliza o óleo vegetal por apenas um dia, o índice de acidez torna-se ainda mais baixo.

Com isso foi necessário que o óleo passasse pelo processo de neutralização que consiste em neutralizar os ácidos graxos livres. Neste caso, apenas o óleo de pinhão manso passara por tal etapa, pois seu valor foi muito elevado, além disso era visível a presença de materiais particulados.

Silva (2005) e Candeia (2008) relatam que se a acidez do óleo for menor que 1 mg KOH/g, (independente de ter sido o óleo degomado ou refinado), não é necessário neutralizá-lo, pois, deste modo à reação procederá com maior eficiência.



FIGURA 6. Óleo de pinhão manso antes da neutralização

4.1.1. Neutralização do Pinhão manso

Como o resultado do índice de acidez do óleo de pinhão manso foi elevado, apenas o mesmo passará pelo processo de neutralização com hidróxido de sódio. Essa fase é necessária quando a matéria prima apresenta elevado índice de acidez.

Inicialmente foi realizado os cálculos para o conhecimento da massa de NaOH para neutralização. A quantidade de NaOH foi 16,3 g. Com os resultados de massa de NaOH foram calculados a quantidade de água necessária para diluir o hidróxido de

sódio. Foi utilizado 120 mL de água, o óleo foi lavado por 3 vezes para remoção total de resíduos que tenham restado. As Figuras 7 e 8 mostram o estado do óleo de pinhão manso.



FIGURA 7. Lavagem do óleo de pinhão manso



FIGURA 8. Óleo de pinhão manso neutralizado

O óleo de pinhão-manso passou pelo processo de neutralização e ficou adequado para produção de biodiesel.

4.2. Produção de Biodiesel

Após o processo de neutralização iniciou-se a produção de biodiesel. Primeiramente foi calculada a quantidade de metanol e de KOH necessária para reação conforme tabela abaixo (Tabela 7).

TABELA 7. Dados referentes à temperatura e densidade dos óleos, e referente à quantidade de metanol e KOH necessário para reação de biodiesel.

	Óleo de Fritura	Óleo Pinhão-Manso
Temperatura	20°C	20°C
Densidade	0,9205 cm ³ /g	0,9155 cm ³ /g
Quantidade de metanol	126,4 mL	125,73 mL
Quantidade de KOH	5,64 g	5,56 g
Razão Molar	0,217 g/mol	

Fez-se o restante da reação de transesterificação conforme subitem 3.1. Ao final da reação foi verificado o rendimento do biodiesel (Tabela 8).

TABELA 8. Rendimento do biodiesel.

	Volume de biodiesel	Rendimento da Reação
Biodiesel Óleo de Fritura	299 mL	55,0 %
Biodiesel Óleo Pinhão	448 mL	82,0 %

O rendimento da reação pode ser afetado por diversos fatores, como o tipo e quantidade do catalisador, temperatura e tempo de reação.

É importante destacar que durante a reação de transesterificação por catálise básica acontecem paralelamente reações interferentes, que são ocasionadas principalmente pela água e ácidos graxos livres. Portanto, a presença de água no

processo de transesterificação acarreta reações de saponificação, produzindo sabões. A presença de sabões diminui o rendimento e dificulta a separação dos ésteres e glicerina bem como a purificação dos ésteres. Assim, qualquer traço remanescente de saponificação, sais de ácido graxo, glicerina e outras impurezas presentes no biodiesel provoca a formação de emulsão (AQUINO, 2012).

O alto rendimento do biodiesel depende do processo de purificação do mesmo, também conhecido como fase das lavagens. Durante o processo de purificação formam emulsões difíceis de quebrar, as lavagens tornam-se mais difíceis e o rendimento obtido é afetado, tornando-se mais baixo. A redução do rendimento pode ser ocasionada por arrastamento de biodiesel em emulsões desperdiçadas durante as lavagens, quer pela presença de água no meio reacional que pode ter provocado a hidrólise dos triglicerídeos formando ácidos graxos livres que por reação com o NaOH formam de sabões (MOREIRA, 2009). Por esse motivo o biodiesel de óleo de fritura (BOF) obteve rendimento mais baixo que o biodiesel de pinhão manso (BPM).

Para Fiorese e Primese (2007) o tempo de armazenagem dos óleos está diretamente relacionado com o rendimento do éster metílico. Os autores estudaram o comportamento para 2 períodos de armazenagem, nos quais um deles durou 5 dias e ou outro 45 dias. De acordo com os autores, os óleos armazenados durante 5 dias permitiram rendimento de 95,13%, explicado pela degradação da matéria-prima ser relativa apenas ao aquecimento sofrido durante o processo de fritura. Já os óleos que foram armazenados por 45 dias tiveram que passar por um processo de neutralização para reduzir a acidez, consequência da presença de AGL gerados, principalmente, pela rancificação hidrolítica ocasionada pelo tempo de armazenagem em contato com a água. O aproveitamento obtido para essa última amostra foi de apenas 76,18%.

É importante salientar que o processo de produção de biodiesel metílico via catalise básica apresenta algumas desvantagens que podem vir a acarretar perdas no processo produtivo bem como resultados das análises abaixo do esperado. Este processo produz uma grande quantidade de resíduos, como a glicerina e a água de lavagem. Ocorre também a lavagem do biodiesel com excesso de água, se a secagem do biodiesel não ocorrer de forma efetiva essa água pode vir a prejudicar o produto final.

O álcool mais utilizado para produção de biodiesel é o metanol, pois tembaixo valor em grande parte dos países, além disso, o metanol oferece algumas vantagens físicas e químicas, como por exemplo, reagir rapidamente com o triglicerídeo e dissolver facilmente o catalisador básico. Além disso, permite a separação simultânea da glicerina (CHRISTOFF, 2006).

Embora o metanol apresente diversas vantagens comparado com o etanol, ele ainda assim apresenta algumas desvantagens já que necessita de mais cuidados devido a maior volatilidade e ao seu caráter altamente tóxico, outro ponto negativo é o fato de ser tradicionalmente produzido a partir de fontes fósseis. O uso do etanol apresenta vantagens como por exemplo: disponibilidade do álcool no Brasil, os ésteres etílicos apresentam maior índice de cetano e lubricidade, quando comparado aos ésteres metílicos; produz biodiesel 100% renovável, uma vez que no Brasil o etanol é sintetizado pela biomassa. Além disso, o etanol é menos tóxico e menos volátil que o metanol (ALVES, 2010).

O emprego de catalisadores básicos permite obter taxas de reação quase 4000 superiores as obtidos pela mesma quantidade de catalisadores no processo ácido. Além disso, o custo das bases fortes é bastante inferior ao das enzimas utilizadas como biocatalisadores, além de vantagens adicionais associadas à disponibilidade dos catalisadores básicos(BROLESE *et al.*, 2008).

4.2.1. Caracterização Físico-químicas do Biodiesel

Após o processo de produção de transesterificação deu-se inicio as análises de qualidade do biodiesel (Tabela 9). Abaixo são apresentados os resultados referentes aos ensaios.

TABELA 9. Resultado dos métodos realizados.

Métodos	Biodiesel óleo de fritura	Biodiesel pinhão manso	Regulamento da ANP
Índice de acidez	1,6 mg KOH/g	0,9 mg KOH/g	0,5 mg KOH/g
Estabilidade oxidativa	1,1 h	3,7 h	Mínimo 6 h
Teor de água	326,8 ppm	428,1 ppm	350 ppm
Ponto de entupimento de filtro a frio	1 ^o C	-2 ^o C	
Teor de éster	95,34% massa	98,29% massa	Mínimo 96,5 % massa

Através da Tabela 9 verifica-se que o biodiesel de pinhão manso obteve menor índice de acidez que o biodiesel de óleo de fritura, isso pode ser explicado pelo fato de que apenas o óleo de pinhão manso passou pelo processo de neutralização, já que apenas o mesmo obteve um índice de acidez elevado na fase de caracterização do óleo, e também em função da utilização de catalisador básico. Porém de acordo com as normas da ANP os dois biodieseis estão fora do limite estabelecido que é no máximo de 0,5 mgKOH/g.

Nota-se nos resultados do óleo de pinhão manso que o mesmo apresentou índice de acidez médio de 6,826 mg KOH e o biodiesel de pinhão manso 0,9 mg KOH, concluindo então que a etapa da neutralização do óleo, a reação de transesterificação foram eficientes levando-se em conta o índice de acidez do BPM. Porém o índice de acidez do biodiesel de óleo de fritura apresentou um acréscimo em seu valor quando comparado com o óleo de fritura, isto pode ser explicado, pois acontecem reações de hidrólise e de oxidação durante a produção de biodiesel fazendo com que ocorra a produção de ácido graxo e com isso um aumento no índice de acidez.

A presença de ácidos graxos livres no óleo, gordura ou biodiesel está diretamente relacionado com o índice de acidez e caracteriza o estado de conservação destes materiais. Provém da hidrólise parcial triacilglicerídeos, podendo variar conforme sua natureza, qualidade da fonte e do processamento e as condições de armazenagem

do material lipídico. A decomposição dos triacilglicerídeos é acelerada por fatores como aquecimento e luz e a rancidez é quase sempre acompanhada pela formação destes ácidos graxos livres (CALIXTO, 2011).

Os ácidos graxos livres estão presentes no biodiesel, em decorrência da reação de transesterificação incompleta, as reações hidrolíticas e às etapas de aquecimento que também provocam a degradação do biodiesel, favorecendo a formação dos compostos de oxidação, à acidificação do biodiesel. A etapa de purificação aumenta o teor de ácidos graxos, isso provavelmente ocorre, pois às etapas de aquecimento eliminação de excesso de álcool e água, como também pela acidificação para retirada dos sabões (AQUINO, 2012).

Experimentos realizados por Araújo *et al.* (2007) e Gonçalves (2009) demonstraram que durante o processo de transesterificação e posterior purificação dos ésteres, houve decréscimo de mais de 90% do índice de acidez do biodiesel de pinhão-manso.

Para o método de estabilidade oxidativa limite estabelecido pela ANP para é um período de indução de no mínimo 6 h. Quanto maior o número de insaturações presentes no biodiesel mais suscetível ele será a oxidação, o contato com o ar atmosférico aumenta a chance de afetar a estabilidade oxidativa, pois o oxigênio atmosférico reage com as duplas ligações do biodiesel fazendo com que o mesmo oxide. A alta temperatura e a presença de água também afetam a estabilidade oxidativa.

De acordo com os resultados, os dois biodieseis estão fora do padrão estabelecido pela ANP. Porém o biodiesel de óleo de fritura apresentou um resultado menos satisfatório que o biodiesel de pinhão-manso. Isso pode ser explicado porque o óleo de fritura passa por um processo de degradação térmica, além disso, não se sabe a que condições o óleo de fritura foi submetido (quantas vezes foi utilizado, temperatura que foi submetido). Mas o principal motivo da diferença entre os resultados é que a estabilidade oxidativa diminui com o aumento de insaturações, o biodiesel de óleo de fritura apresenta 44,07% de ácido linoleico, que tem maior tendência à oxidação e é um ácido polinsaturado, enquanto apresenta somente 32,65% de ácido oleico que é monoinsaturado. Já o óleo de pinhão manso apresenta um valor maior de ácidos

monoinsaturados e um valor menor para ácidos polinsaturados, isso faz com que seus valores de estabilidade oxidativa apresentem melhor resultado quando comparados com o biodiesel de óleo de fritura.

Os resultados apresentados por Aquino (2012) também apresentam valores abaixo do que é exigido pela norma, o autor demonstra que o biodiesel de uma de suas amostras apresenta período de indução de aproximadamente 4 h. Para as demais amostras percebe-se que o período de indução diminuiu devido principalmente ao aumento do tempo de aquecimento de 2 h para 3 h para eliminação da água. O aquecimento de certa forma favorece a redução do teor de água, porém acelera o início da degradação do biodiesel devido ao maior tempo de exposição a altas temperaturas.

Teixeira (2010) demonstra que o tempo de indução de amostras de biodiesel que permaneceram armazenadas num período de 60 dias ficaram dentro do limite estabelecido, com exceção de uma amostra. Após esse período e até 150 dias, somente duas amostras cumpriram a exigência da ANP, com 180 dias não foi possível detectar a estabilidade de nenhuma amostra de biodiesel. O uso de misturas de matérias-primas para a obtenção de biodiesel pode ser uma boa alternativa, pois podemos aproveitar um material graxo com baixa estabilidade adicionando a outro que possua alta estabilidade oxidativa, obtendo um biodiesel com mais qualidade.

Determinou-se o teor de água por titulação coulométrica Karl Fischer, de acordo com a norma ASTM D 6304. A ANP determina que o valor máximo de água no biodiesel seja de 350 mg/kg, com isso apenas o biodiesel de óleo de fritura ficou dentro do estabelecido.

A água, além de promover a hidrólise do biodiesel resultando em ácidos graxos livres, também está associada a proliferação de micro organismos e favorece a oxidação

O BPM apresentou um resultado inferior ao BOF, isto pode ser decorrente de uma má secagem no final de produção do mesmo. A água existente no biodiesel pode ser proveniente da reação do KOH com o metanol, e também da água de lavagem que é acrescentada ao biodiesel para retirada de resquícios de catalisador e glicerina.

Para Martins e Pereira (2007) o processo de lavagem deve ser seguido por um processo de secagem para assegurar que o produto final esteja de acordo com os teores de água especificados na EN 12937.

Já para Teixeira (2010) o sucesso na operação de secagem do biodiesel não é suficiente para garantir que o produto seja entregue ao consumidor final com baixo teor de água. Isto ocorre porque a afinidade do biodiesel pela água torna o produto tão higroscópico que o simples contato com a umidade do ar pode elevar consideravelmente o seu teor de água.

Paula *et al.* (2011), mostrou em seus resultados que no tratamento de lavagem do biodiesel com água quente houve aumento de água emulsificada de 0,08 para 13,4%. Mesmo depois da separação e da secagem com Na₂SO₄ anidro, a quantidade de água ainda ultrapassou 1%, ficando muito superior ao valor especificado pela ANP para o B100.

Estudos conduzidos no Centro de Pesquisa da Petrobras (CENPES) e Centro de Aperfeiçoamento e Pesquisas de Petróleo (CENAP) revelam uma capacidade de absorção de água do biodiesel até 30 vezes mais elevada do que a do diesel mineral. Este é um fator importante de avaliação do biocombustível, embora a presença de substâncias, como mono e diglicerídeos (intermediários da reação de transesterificação) ou glicerol, possam influenciá-lo dadas as suas respectivas capacidades de emulsificação em contato com a água. A água livre, que decanta e vai para o fundo induz o aparecimento de outro problema: a contaminação microbiana, que tem como desdobramentos: a incidência de processos de biocorrosão causados pela presença de bactérias e ageração de biodepósitos – leveduras e fungos, notadamente em fundos de tanques de formato inadequado ou não devidamente drenados (MARIANO *et al.* 2008 e OLIVEIRA 2009).

O ponto de entupimento do filtro a frio (PEFF) esta diretamente relacionado com a composição de ácidos graxos do biodiesel, uma vez que ácidos graxos saturados tem a tendência de formar cristais em temperaturas baixas o que pode vim a causar problemas como o entupimento de filtros e injetores em motores (CAVALCANTE, 2011).

Os parâmetros deste método variam de acordo com as diferentes condições climáticas dos estados brasileiros. Na região sul do Brasil este valor varia de 5°C nos meses mais frios e de 14°C nos meses mais quentes. O Biodiesel de pinhão manso apresentou valor de -2°C e o biodiesel de óleo de fritura apresentou valor igual a 1°C, mostrando assim que os dois biodieseis estão de acordo com a norma vigente.

Este resultado pode ser explicado pela quantidade de ácidos graxos saturados presentes no óleo. O óleo de pinhão apresenta maior quantidade de ácidos graxos saturados, cerca de 19,77%, por isso apresentou menor temperatura. O óleo de fritura apresentou menor quantidade de ácidos graxos saturados, cerca de 17,27%, com isso teve uma elevação na temperatura. A presença de cadeias insaturadas ameniza a possibilidade de solidificação do biodiesel, o óleo de fritura apresenta maior número desses ácidos graxos.

Santos (2008) realizou testes de ponto de entupimento de filtro a frio (PEFF) para biodiesel metílico, etílico e para misturas binárias (diesel/biodiesel etílico) de B10 e B90. O biodiesel metílico e etílico apresentaram valores dentro do que é estabelecido pela ANP. Por outro lado, as misturas binárias (diesel/biodiesel etílico) de B10 a B90 apresentaram altos valores de PEFF e, portanto, não devem ser utilizados como combustível nas regiões Sul, Sudeste, Centro-Oeste, sendo adequado apenas nas demais regiões do país (Norte e Nordeste). Os PEFF das misturas diesel/biodiesel metílico encontraram-se dentro do limite permitido, o que viabiliza seu uso em outras regiões do país.

Júnio *et al.* (2013) mostrou que duas das suas misturas (MB2 e MB3) de biodieseis, se comportaram de um modo menos satisfatório. Devido as suas composições em ácidos graxos saturados ser as maiores, 41% e 40%, respectivamente, demonstrando assim que o PEFF esta intimamente relacionada com a composição do biodiesel.

Assim como o óleo, os biodieseis de pinhão manso apresentam uma composição rica em ésteres de ácidos graxos insaturados, principalmente, oleico e linoleico, os quais possuem uma e duas ligações duplas, respectivamente, a presença de duas ligações duplas, nos ésteres etílicos de pinhão manso, leva a uma conformação *cis-cis*. Essa conformação diminui as interações intermoleculares e dificulta o empacotamento das moléculas. Além disso, grupos funcionais volumosos (ésteres) também comprometem o espaçamento lamelar entre moléculas individuais, isso ocasiona uma desordem rotacional que tem como consequência a formação de núcleos cristalinos com empacotamento menos estável das cadeias, melhorando assim as propriedades de fluxo a frio dos biodieseis de pinhão manso (FREIRE, 2009).

Na análise de teor de éster apenas o biodiesel de pinhão manso está dentro do que é estabelecido pela ANP, que exige 96,5 % massa de teor de éster no mínimo.

O teor de éster do biodiesel de óleo de fritura apresenta valor abaixo do exigido pela ANP, porém observa-se que os resultados de monoglicerídeos, diglicerídeos e triglicerídeos (Tabela 10) são próximos ao biodiesel de pinhão manso (Tabela 11). Isso provavelmente ocorre, pois no óleo de fritura apresenta vários compostos que não se tem conhecimento, visto que esta matéria prima passa por uma série de degradações térmicas, hidrolíticas, oxidativa etc.

Os picos dos cromatogramas que não são conhecidos pode ser em decorrência da coluna cromatográfica suja, porém é difícil dizer que está é a única causa, pois antes da realização dos ensaios é injetado solvente para limpeza e retirada de qualquer resquício de sujeira, e a própria amostra pode conter pequenas quantidades de sujeira. Portanto esses picos desconhecidos pode ser resultado do tipo de injeção, se foi manual ou automática, a temperatura e o tempo de eluição, porém não se pode dizer que é em decorrência de um único fator.

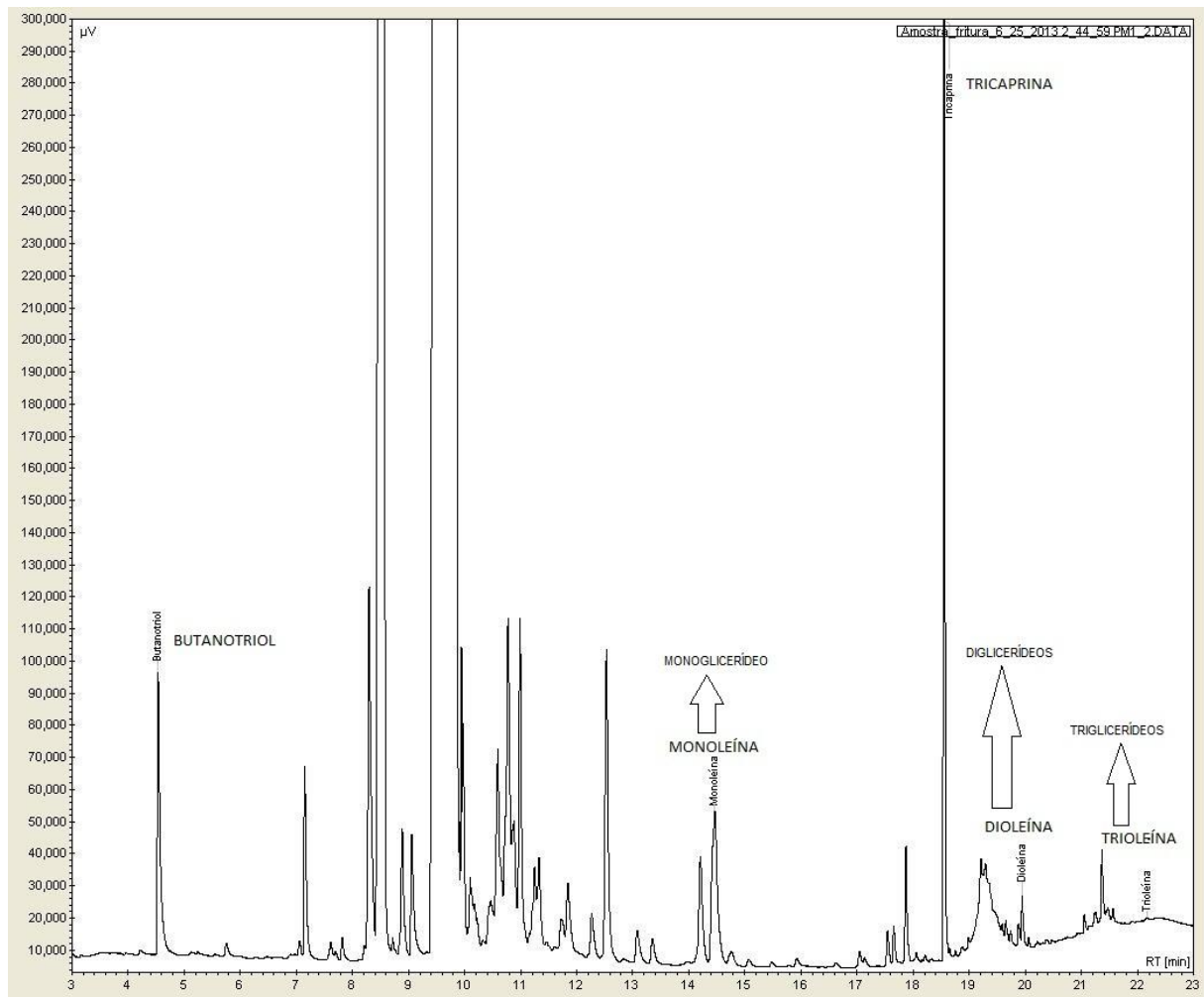


FIGURA 9. Cromatograma biodiesel óleo de fritura

TABELA 10. Percentual de mono-, di- e triglicerídeos do BOF.

Nome	Quantidade (massa %)
Monoglicéridos	0,354
Diglicéridos	0,115
Triglicerídeos	0,008
Glicerina Livre	0,000
Glicerina total	0,110

O cromatograma do biodiesel de pinhão manso (figura 10) apresentou um resultado melhor, pois o seu óleo não passou por processos de degradação como o

óleo de fritura. O óleo de pinhão manso também passou por um processo de neutralização o que não ocorreu com o óleo de fritura, isso pode ter ocasionado melhores resultados.

Borsato *et al.* (2012) demonstra em suas análises cromatográficas que os ésteres metílicos tinham variações da composição do C14 ao C24. Os ésteres com composição variando de C8 a C14 representaram 0,33%*m/m* da amostra do biodiesel utilizado. O teor de éster metílico do ácido graxo C16:0 foi de 14,81% e dos ésteres metílicos dos ácidos graxos C18:0; C18:1 e C18:2 foi de 80,12%*m/m*. Os ésteres formados por C20 a C22 representaram 2,04%*m/m* da amostra do biodiesel. Estes ésteres somam 97,30%*m/m* das substâncias presentes no biodiesel B100 utilizado, estando, portanto, em acordo com a especificação da União Europeia, onde os teores de ácidos graxos livres, álcool, glicerina e água devem ser mínimos de modo que a pureza do biodiesel deve ser maior que 96,5%*m/m*. Além disso, os teores de mono, di e triglicerídeos presentes somaram juntos 0,35% e o teor de glicerina livre observado foi de 0,002%*m/m*, valor bastante inferior ao da regulamentação brasileira, que prevê um teor máximo de glicerina livre de 0,02 %*m/m*.

Froehner *et al.* (2007) também citou os problemas ocasionados pelo óleo de fritura, os resultados obtidos são parecidos se comparar o biodiesel obtido a partir do óleo refinado e óleo usado. As diferenças encontradas são mínimas, essa diferença é ocasionada devido ao processo de aquecimento pelo qual o óleo passa. A composição dos óleos usados são alterados pelo processo de oxidação e até mesmo polimerização de triglicerídeos.

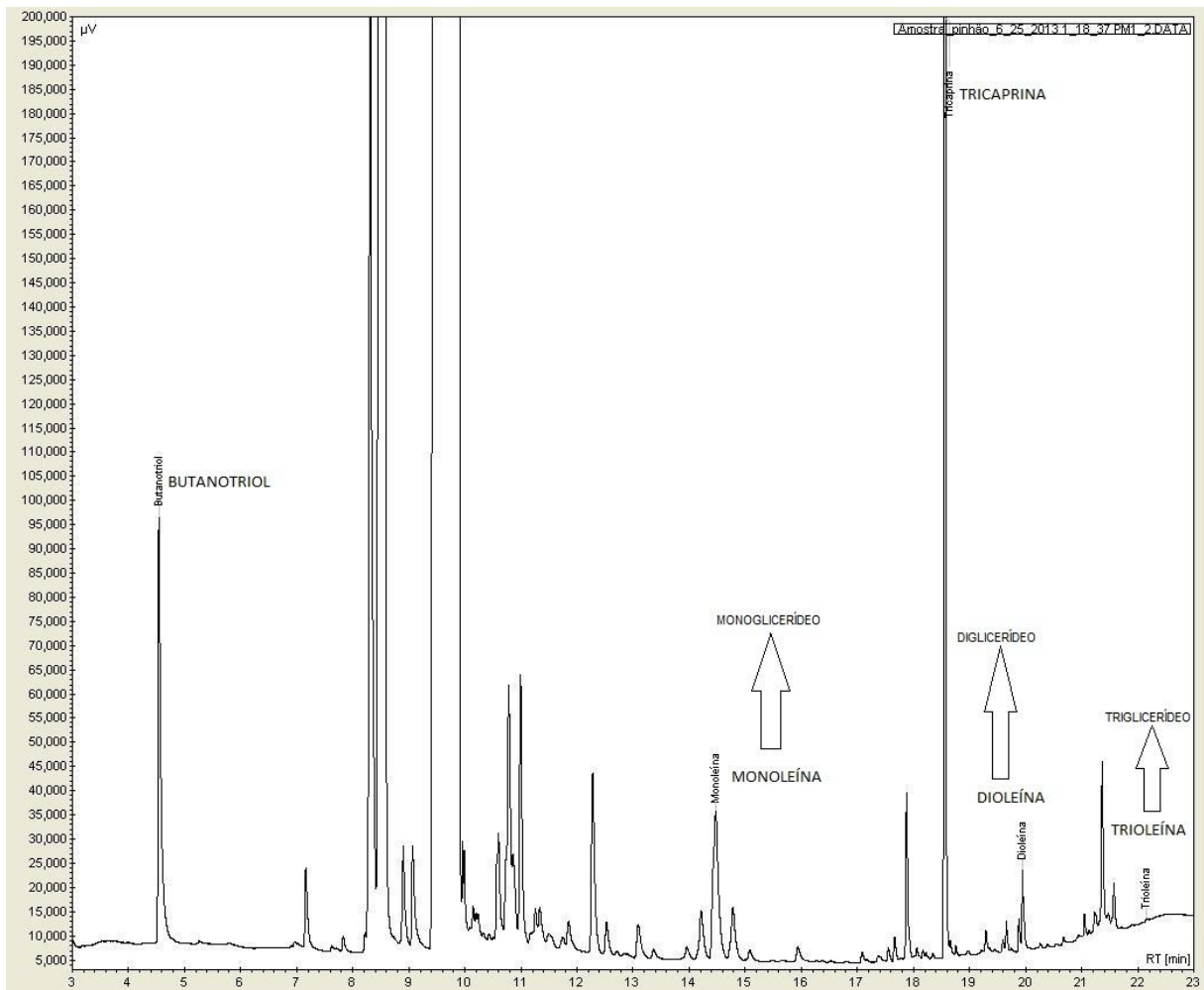


FIGURA 10. Cromatograma biodiesel pinhão manso

TABELA 11. Percentual de mono-, di- e triglicerídeos do BPM.

Nome	Quantidade (massa %)
Monoglicerídeos	0,267
Diglicerídeos	0,077
Triglicerídeos	0,007
Glicerina Livre	0,000
Glicerina total	0,081

A presença muito elevada de mono, di e triglicerídeos demonstra que a reação de transesterificação não ocorreu de forma esperada. No caso do BOF e BPM os dois

biodieseis apresentaram ótimos valores de mono, di e triglicerídeos. A ANP exige que no máximo 0,80% de monoacilglicerol e no máximo 0,20% de diacilglicerol e tracicilglicerol, e com isso os dois biodieseis estão de acordo.

Através dos resultados obtidos com as análises fica evidente que existe a necessidade de haver maiores pesquisas e investimentos na área de biocombustíveis. Pois sem duvida alguma é importante que o biodiesel seja uma alternativa ambiental, econômica e social, porém também é importante que o mesmo chegue ao consumidor final com qualidade. O BOF é um exemplo disso, apresenta diversas vantagens, entretanto não apresentou bons resultados nas análises de qualidade.

4.3. Avaliação da Estabilidade Oxidativa

O biodiesel com TBHQ foi preparado conforme subitem 3.1, o antioxidante foi adicionado junto ao óleo de fritura. Neste biodiesel foi realizado apenas o ensaio de estabilidade oxidativa. Pois o antioxidante tem a função de interromper a reação de oxidação e conseqüentemente melhorar os resultados deste ensaio, e com isso saber se o uso do TBHQ foi satisfatório.

Antes do processo de produção do biodiesel foi realizada a avaliação da estabilidade oxidativa com diferentes concentrações de antioxidante, a fim de se saber qual apresentaria melhor resultado para posterior reação de transesterificação. Foram utilizadas concentrações de 500 ppm, 1000ppm e 2000 ppm em duplicata. Após o ensaio de estabilidade com as diferentes concentrações obteve os seguintes resultados (Tabela 12).

TABELA 12. Resultado estabilidade oxidativa com diferentes concentrações.

Concentração de TBHQ	Estabilidade oxidativa (h)
500 ppm	6,95 h
1000 ppm	15,64 h
2000 ppm	35,16 h

Analisando esses resultados foi possível verificar e atestar que o biodiesel com concentração de 500 ppm com tempo de indução de 6,56h obteve o melhor resultado, pois é o valor que mais se aproxima de 6 h o exigido pela ANP, por isso foi utilizado o antioxidante TBHQ 500ppm. Fez-se a reação de biodiesel e posteriormente um novo ensaio de estabilidade oxidativa.

O ensaio foi realizado em duplicata e os dois resultados obtiveram o mesmo valor que foi de 1,83 h, portanto não estando de acordo com as normas da ANP que estabelece o mínimo de 6 h. O biodiesel de óleo de fritura sem antioxidante apresentou um resultado próximo ao biodiesel com TBHQ. Mostrando assim que não houve uma grande diferença de resultados, ou seja, neste caso o uso do TBHQ não foi satisfatório. Um dos motivos pelos quais isso pode ter acontecido é que o antioxidante tenha sido eliminado junto com a glicerina ou na fase de lavagem do biodiesel. Uma alternativa para elevar este resultado seria aumentar a concentração de antioxidante, pois o período de indução aumenta com a concentração de antioxidante como mostra Araújo *et al.* (2010) que observou um aumento do período de indução com o aumento da concentração do antioxidante adicionada ao biodiesel.

Como já explicado anteriormente a estabilidade oxidativa esta relacionada com as insaturações do óleo, e o óleo de fritura apresenta um volume de 81,39% de ácidos graxos insaturados, fazendo com que sua estabilidade oxidativa diminua.

5. CONCLUSÃO

Portanto concluiu-se que o processo de transesterificação metílica por rota básica foi viável apenas para o BPM, pois apenas o mesmo obteve o teor de éster de acordo com a norma regente. A produção de biodiesel com uso de antioxidante não foi satisfatória, pois seu resultado foi próximo ao obtido sem uso de antioxidante.

O BPM obteve melhores resultados, mesmo que inicialmente sua matriz tenha apresentado alto índice de acidez, que foi corrigido com a neutralização do óleo, mostrando assim a eficiência no processo de neutralização. É importante salientar que o BPM apresentou resultados compatíveis com as normas vigentes apenas nas análises de índice de acidez, PEFF e teor de éster.

Esses resultados demonstram que a composição dos ácidos graxos saturados e insaturados está intimamente ligada com a qualidade do biodiesel, já que essas análises como explicado anteriormente dependem da composição de ácidos graxos de suas matérias primas, assim como a análise de estabilidade oxidativa, que apresentou resultado melhor do que o BOF, porém mesmo assim não está de acordo com a norma vigente.

Já na análise de teor de água o BOF obteve melhor resultado se comparado com o BPM. Como já dito anteriormente o óleo de pinhão manso apresentou melhores resultados de perfil de ácidos graxos e conseqüentemente apresentou melhores resultados.

6. REFERÊNCIAS

ADÃO, D. C.; ZAGONEL, G. F.; VECHIATO, W. W. D.; MAIA, M. **Produção de biodiesel - Instruções gerais sobre a produção em laboratório**. Instituto de Tecnologia do Paraná (TECPAR) e Centro de Energia (CEN). 2009

I. P.; FERREIRA, S. L. C.; CRUZ, R. S. **Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos**. Química Nova. 32(6), p.1596-1608. 2009.

ALVES, G. C. S. **Utilização dos óleos de fritura para produção de biodiesel**. Trabalho de Graduação de Curso (Tecnologia em Biocombustíveis), Faculdade de tecnologia de Araçatuba, 2010, Araçatuba, SP.

ANTHONISEN, D. G.; SILVA, S. D. A.; CUNHA JÚNIOR, A. **Perfil de ácidos graxos de óleos vegetais com potencial para a produção de biodiesel**. In: Anais do Simpósio Estadual de Agroenergia, 1º Reunião Técnica Anual de Agroenergia, Pelotas, RS. 2007.

AQUINO, I. P. **Avaliação da corrosividade do biodiesel por técnicas gravimétricas e eletroquímicas**. Tese de doutorado em Engenharia. Universidade de São Paulo, São Paulo, SP. 2012.

ARAÚJO, F. D. S., ARAÚJO, F. D. S.; MOURA, C. V. R.; CHAVES, M. H. **Caracterização do óleo de pinhão manso**. In: Anais do Congresso Internacional de Agroenergia e Biocombustíveis: Energia de Resultados, Teresina, 2007.

ARAÚJO, F. D. S.; MOURA, C. V. R.; CHAVES, M. H. **Biodiesel metílico de Dipteryx Lacunifera: preparação, caracterização e efeito de antioxidantes na estabilidade à oxidação**. Quim. Nova, 33(8), p.1671-1676, 2010.

ARAÚJO, L. G.; SOUZA, K. C. I. **Pinhão-manso para produção de biodiesel**. Revista Anhangüera, 9(1), p..95-119, 2008.

BORSATO, D.; GUEDES, C. L. B.; MOREIRA, I.; PINTO, J. P.; DIAS, G. H.; SPACINO, K. R. **Otimização das condições de obtenção de biodiesel de óleo de soja utilizando o delineamento experimental de mistura**. Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas, 31(1), p.3-13, 2010.

BRASILINO, M. G. A. **Avaliação da estabilidade oxidativa do biodiesel de pinhão-manso (*Jatropha curcas* L.) e suas misturas ao diesel**. Tese de doutorado. Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, PB. 2010.

CALIXTO, C. D. **Óleo de quiabo como fonte alternativa para produção de biodiesel e avaliação de antioxidantes naturais em biodiesel etílico de soja.** Dissertação de Mestrado - Universidade Federal da Paraíba: João Pessoa, 2011.

CANDEIA, R. A. **Biodiesel de Soja: Síntese, Degradação e Misturas Binárias.** Tese de Doutorado em Química. Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, PB. 2008.

CAVALCANTE, M. S.; CONCEIÇÃO, L. R. V.; PANTOJA, S. S.; BASTOS, R. R. C.; ROCHA FILHO, G. N.; ZAMIAN, J. R. **Avaliação da estabilidade oxidativa e ponto de entupimento de filtro a frio das blends de biodiesel de cupuaçu/soja.** In: Anais 4º Congresso Norte Nordeste de Química / 2º Encontro Norte-Nordeste de Ensino de Química. 2011.

CÉZAR, P. **Portal de estudos em química. O biodiesel,** 2010. Disponível em: <http://www.profpc.com.br/química_geral.htm>. Acesso em: 3 de julho de 2013.

CHRISTOFF, P. **Produção de biodiesel a partir do óleo residual de fritura comercial. Estudo de caso: Guaratuba, litoral paranaense.** Dissertação de mestrado, Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento, Instituto de Engenharia do Paraná, Curitiba, Pr. 2006.

DIAS, J.M.; ALVIM-FERRAZ, M.C.M.; ALMEIDA, M.F. **Comparison of the performance of different homogeneous alkali catalysts during transesterification of waste and virgin oils and evaluation of biodiesel quality.** Fuel, 87, p.3572-3578. 2008.

DIAS, V. C.; FIGUEIREDO, E.; D'ELIA, E. **Avaliação da eficiência dos principais antioxidantes utilizados na indústria do biodiesel.** In: Anais 5º Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel / 8º Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel. 2012.

DIB, F. 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.** Dissertação de mestrado em Engenharia mecânica, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, 2010, São Paulo, SP.

DURÃES, F. O.; LAVIOLA, B. **Pinhão Manso: Matéria-prima potencial para produção de biodiesel no Brasil.** 2009. Consultado em: <<http://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/>>. Acesso em: 02 de julho de 2013.

FIGIORESE, D. A.; PRIMIERE, C. **Reaproveitamento de resíduos agroindustriais de óleo de fritura para produção de biodiesel.** Disponível em: <<http://www.fag.edu.br/graduacao/agronomia/arquivos/diegpiofiorese.pdf>>. Acesso em 01 de julho de 2013

FRANCO, D. A. S.; GABRIEL, D. **Aspectos fitossanitários na cultura do pinhão-manso (*Jatropha curcas* L.) para produção de biodiesel.** *Biológico*, 70(2), p.63-64, 2008.

FREIRE 2009 – Lécia Maria da Silva Freire 2009 – **Otimização da síntese etanólica do biodiesel de pinhão manso (*Jatropha curcas* L.) e determinação de seus parâmetros fluidodinâmicos.** - http://bdtd.biblioteca.ufpb.br/tde_busca/arquivo.php?codArquivo=396

FROEHNER, S.; LEITHOLD, J.; LIMA JÚNIOR, L. F. **Transesterificação de óleos vegetais: caracterização por cromatografia em camada delgada e densidade.** *Quim. Nova*, 30(8), p.2016-2019, 2007.

GALVÃO, I. P. F. C. **avaliação termoanalítica da eficiência de antioxidantes na estabilidade oxidativa do biodiesel de mamona.** Dissertação de mestrado em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2007, Natal, RN.

GARCIA, C. M. **Transesterificação de óleos vegetais.** Dissertação de mestrado em Química. Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP. 2006.

GONÇALVES, A., SOARES, J., BRASIL, A. N., NUNES, D. L. **Determinação do índice de acidez de óleos e gorduras residuais para produção de biodiesel.** In: Anais do III Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel. Brasília, DF. 2009.

HELLÍN, L.C.; CLAUSELL, M. P.R. **Incidence of the Frying in the Composition of the Lipid Fraction of various appetizers of generalized consumption in our Country.** *Anal. Bromatol.*, v.36, n.1, p.5 – 31, 1984.

KNOTHE, G. **Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters.** *Fuel Processing Technology*, 86, p.1059-1070, 2005.

LEÃO, T. P., MARTINS, M. A., SANTOS, S. B., CARNEIRO, A. C. O. **Determinação do teor de água em etanol pela técnica de condutividade elétrica.** *Gl. Sci. Technol.*, 3(2), p.19-29, 2010.

MARIANO A. P.; TOMASELLA, R. C.; OLIVEIRA, L. M.; CONTIERO, J.; ANGELIS, D. F. **Biodegradability of diesel and biodiesel blends.** *African Journal of Biotechnology*, 7 (9), p.1323-1328, .2008.

MARQUES, M. V. et al. **A química, os processos de obtenção e as especificações do biodiesel.** *Analytica*, 33, p 72-87, 2008.

MARQUES, M. V.; NACIUK, F. F.; MELLO, A. M. S.; SEIBEL, N. M.; FONTOURA, L. A. M.. **Determinação do teor de ésteres graxos em biodiesel metílico de soja por cromatografia gasosa utilizando oleato de etila como padrão interno.** Química Nova, 33(4), p. 978-980. 2010.

MARTINS, M. F. N.; PEREIRA, S. C. F. **Métodos para determinação das propriedades do biodiesel e das suas matérias-primas.** Trabalho da disciplina de Projeto da Qualidade do Ambiente do curso em Engenharia do Ambiente, Escola Instituto Politécnico de Viseu, Superior de Tecnologia de Viseu, Viseu, Pt. 2009.

MELO, M. A. R. **Monitoramento da Estabilidade Oxidativa no Armazenamento de Biodiesel Metílico de Soja/Mamona e Blendas em Recipientes de Vidro.** Dissertação de mestrado em Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, PB. 2009.

MONTEIRO JUNIOR, O. V.; THOMAZ, K. T. C.; BASTOS, R. R. C.; PONTES, R. G.; BITTENCOURT, J. A.; PARDAUIL, J. J. R.; COSTA, C. E. F. **Estudo das propriedades fluidodinâmicas de misturas ternárias de biodieseis metílicos.** In: Anais do 5º Congresso Norte-Nordeste de Química, 3º Encontro Norte-Nordeste de Ensino de Química. São Luiz, MA. 2013.

MOREIRA, A. L. V. **Produção de biodiesel a partir de gordura de frango.** Dissertação de mestrado em Engenharia Química, Universidade do Porto, Porto, Pt. 2009.

MORETTO, E.; FETT, R.; GONZAGA, L.V. et al. **Introdução à Ciência de Alimentos.** Florianópolis: UFSC, 2002. 255Pp

NEVES, L. C. **Avaliação do método analítico para quantificação do teor de biodiesel em óleo diesel empregando a titrimetria.** Dissertação de mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ. 2012.

OLIVEIRA, D. M.; VENDRÚSCULO, V.; FONTOURA, L. A. M.; ONGARATTO, D. P.; NACIUK, F. F. **Avaliação da estabilidade à oxidação e do ponto de entupimento de filtro a frio de biodieseis derivados de blendas de sebo bovino com óleo de soja.** Revista de Iniciação Científica da ULBRA, 10, 2012. Consultado em: <<http://www.periodicos.ulbra.br>>. Acesso em: 10 de julho de 2013.

OLIVEIRA, L. B. **Análise da viabilidade financeira do plantio de pinhão-manso (*Jatropha curcas* L.) no semi-árido baiano voltado para produção de biodiesel: Estudo de caso em uma propriedade rural em Vitória da Conquista –BA.** Dissertação de mestrado em Tecnologias Aplicáveis a Bioenergia. Faculdade de Tecnologia e Ciência. Salvador, BA. 2009.

PARDO, V. L. **Desenvolvimento e validação de método para determinação do perfil graxo do biodiesel de tungue e blendas com soja empregando CG-MS.** Dissertação de mestrado em Química Tecnológica e Ambiental. Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande, RS. 2010.

PAULA, A. J. A.; KRÜGEL, M.; MIRANDA, J. P.; ROSSI, L. F. S.; COSTA NETO, P. R. **Utilização de argilas para purificação de biodiesel.** Quim. Nova, 34(1), p.91-95, 2011.

PEREIRA, A. F. C. **Determinação simultânea de acidez, índice de refração e viscosidade em óleos vegetais usando espectrometria NIR, calibração multivariada e seleção de variáveis.** Dissertação de Mestrado em Química pela Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa – PB. 2007

RAMOS, L. P.; SILVA, F. R.; MANGRICH, A. S.; CORDEIRO, C. S. **Tecnologias de Produção de Biodiesel.** Revista Virtual de Química, 3(5), p.385-405, 2011.

RAMOS, L. P.; KUCEK, K. T.; DOMINGOS, A. K.; WILHELM, H. M. **Um projeto de sustentabilidade econômica e sócio-ambiental para o Brasil.** Revista Biotecnologia Ciência & Desenvolvimento, 31, 2003.

REDA, S. Y.; CARNEIRO, P. I. B. **Óleos e gorduras: aplicações e implicações.** Revista Analytica. (27). 2007.

RUSCHEL, C. F. C. **Avaliação das propriedades Físico-químicas de blendas de Óleo Diesel e Biodiesel.** Trabalho de Graduação do curso Química Industrial, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS. 2010.

SANIBAL, E. A. A.; MANCINI FILHO, J. **Perfil de ácidos graxos trans de óleo e gordura hidrogenada de soja no processo de fritura.** Ciênc. Tecnol. Aliment., 24(1): p.27-31, 2004.

SANTOS, N. A. **Propriedades Termo-Oxidativas e de Fluxo do Biodiesel de Babaçu (*Orbignyaphalerata*).** Dissertação de mestrado, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, PB. 2008.

SILVA, C. L. M. **Obtenção de Ésteres Etilícos a partir da Transesterificação do Óleo de Andiroba com Etanol.** Dissertação de Mestrado em Química. Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP. 2005.

SILVA, L. **Estudos de óleo residuais oriundos de processo de fritura e qualificação desses para obtenção de monoésteres (biodiesel)**. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, Universidade Federal de Alagoas, Maceió, AL. 2008.

SILVA, L. L. **Estudos de óleos residuais oriundos de processo de fritura e qualificação desses para obtenção de monoésteres (Biodiesel)** Dissertação de mestrado em Engenharia Química. Universidade Federal de Alagoas. Maceió, AL. 2008.

SILVA, S. F.; DIAS, C. C.; VALLE, M. L. M. **Influência de Metais e de Antioxidantes na Estabilidade do Biodiesel de Soja**. Revista de Química Industrial, 726, p.25-30, 2010.

TEIXEIRA, G. A. A. **Avaliação do tempo de vida útil de biodiesel metílico obtido a partir da mistura de sebo bovino e óleos de soja e babaçu**. Dissertação de mestrado em Química. Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, Pb. 2006.

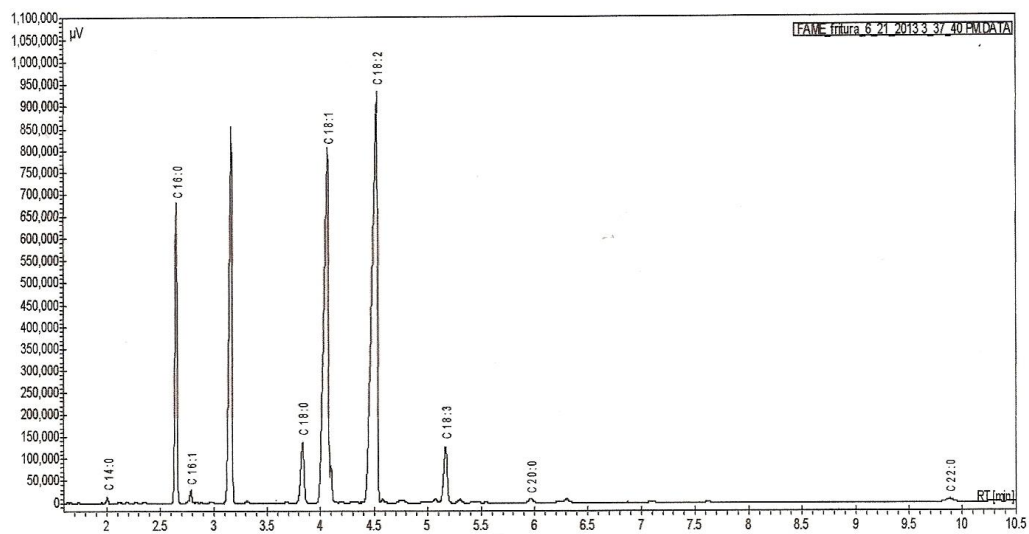
VÖLZ, M. D. A. **Biodiesel a partir de óleos de alta acidez: Desenvolvimento de um processo catalítico homogêneo**. Dissertação de mestrado em Química Tecnológica e Ambiental. Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande, Rs. 2009.

ANEXOS

Chromatogram : FAME_fritura_6_21_2013 3_37_40 PM_channel1

System : GC_VARIAN_2
 Method : FAME_Metil_GC_2_Mid
 User : Giuliano

Acquired : 6/21/2013 3:38:39 PM
 Processed : 6/27/2013 10:08:15 AM
 Printed : 6/27/2013 10:29:00 AM



Peak results :

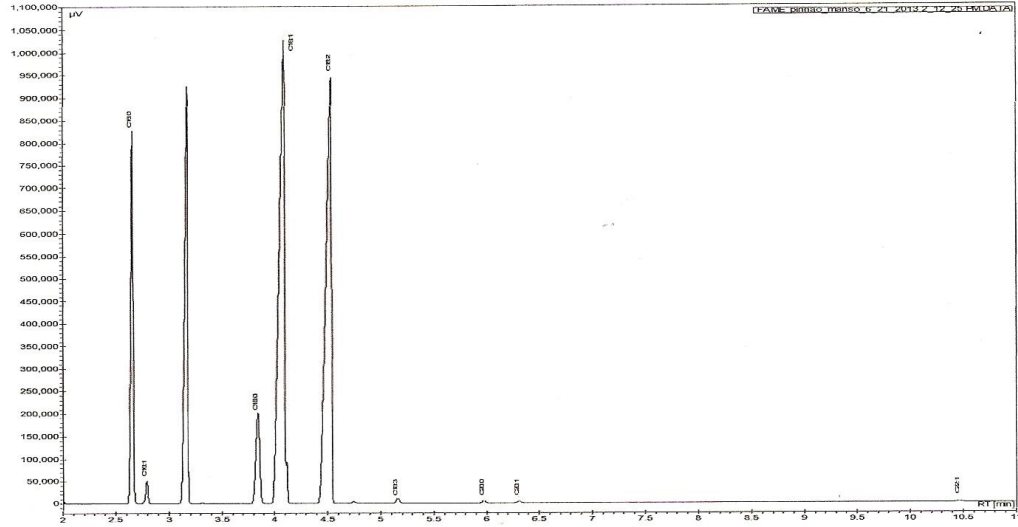
FAME_fritura_6_21_2013_3_37_40_PM.DATA [Front (FID)]

Index	Name	Time [Min]	Quantity [% Area]	Height [µV]	Area [µV.Min]	Area % [%]
1	C14:0	2.01	0.21	15564.8	259.3	0.210
2	C16:0	2.66	12.23	685166.1	15075.9	12.229
3	C16:1	2.79	0.60	28930.1	735.5	0.597
4	C18:0	3.84	4.02	137909.4	4951.9	4.017
5	C18:1	4.07	32.65	807592.2	40249.6	32.648
6	C18:2	4.53	44.07	934424.8	54336.3	44.074
7	UNKNOWN	4.77	0.29	5759.6	361.2	0.293
8	UNKNOWN	5.07	0.27	7650.3	337.2	0.273
9	C18:3	5.17	4.07	128602.2	5017.4	4.070
10	UNKNOWN	5.31	0.24	7319.1	291.9	0.237
11	C20:0	5.97	0.35	9744.4	436.9	0.354
12	UNKNOWN	6.30	0.37	7410.3	452.1	0.367
13	C22:0	9.88	0.46	6987.3	572.6	0.464
14	UNKNOWN	16.94	0.17	1506.0	206.1	0.167
Total			100.00	2784566.7	123283.9	100.000

Chromatogram : FAME_pinhao_manso_6_21_2013 2_12_25 PM_channel1

System : GC_VARIAN_2
 Method : FAME_Metil_GC_2_Mid
 User : Giuliano

Acquired : 6/21/2013 2:13:57 PM
 Processed : 6/27/2013 9:55:05 AM
 Printed : 6/27/2013 10:20:58 AM



Peak results :

FAME_pinhao_manso_6_21_2013_2_12_25_PM.DATA [Front (FID)]

Index	Name	Time [Min]	Quantity [% Area]	Height [µV]	Area [µV.Min]	Area % [%]
1	C16:0	2.66	13.73	827811.0	20182.2	13.730
2	C16:1	2.79	0.92	52489.0	1354.1	0.921
3	C18:0	3.84	5.85	203164.0	8602.5	5.852
4	C18:1	4.09	40.58	1026933.0	59645.4	40.576
5	C18:2	4.53	37.93	944360.7	55751.7	37.927
6	UNKNOWN	4.74	0.15	5128.4	214.6	0.146
7	C18:3	5.16	0.31	11618.8	455.0	0.310
8	C20:0	5.97	0.19	5934.6	278.9	0.190
9	C20:1	6.30	0.17	4642.6	254.7	0.173
10	C22:1	10.46	0.17	2933.2	256.8	0.175
Total			100.00	3085015.3	146995.9	100.000