

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO

CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

P

P

E

Q

PPEQ – Programa de Pós
Graduação em Engenharia
Química
CEP. 50740-521 – Cidade
Universitária – Recife – PE
Telefax: 0-xx-81-21267289



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

DESENVOLVIMENTO DO PROCESSO DE CONVERSÃO DE ÓLEO DE FRITURA EM BIODIESEL

Aluno: Ednaldo de Santana Souza

Orientadores: Prof. Dr. César Augusto Moraes de Abreu
Prof. Dr. Alexandre Ricardo Pereira Schuler

Recife/PE
Março/2013

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA
MESTRADO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**DESENVOLVIMENTO DO PROCESSO DE CONVERSÃO DE ÓLEO DE FRITURA EM
BIODIESEL**

EDNALDO DE SANTANA SOUZA

Orientadores: Prof. Dr. César Augusto Moraes de Abreu
Prof. Dr. Alexandre Ricardo Pereira Schuler

**Recife/PE
Março, 2013**

EDNALDO DE SANTANA SOUZA

**DESENVOLVIMENTO DO PROCESSO DE CONVERSÃO DE ÓLEO DE FRITURA EM
BIODIESEL**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco – UFPE, como requisito para a obtenção de título acadêmico de Mestre em Engenharia Química.

Área de concentração: Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos

Orientadores: Prof. Dr. César Augusto Moraes de Abreu

Prof. Dr. Alexandre Ricardo Pereira Schuler

Recife/PE

Março, 2013

Catálogo na fonte
Bibliotecário Marcos Aurélio Soares da Silva, CRB-4 / 1175

S729d	<p>Souza, Ednaldo de Santana. Desenvolvimento do processo de conversão de óleo de fritura em biodiesel / Ednaldo de Santana Souza. - Recife: O Autor, 2013. xv, 110 folhas, il., gráfs., tabs.</p> <p>Orientador: Prof.^o Dr.^o. César Augusto Moraes de Abreu. Co-orientador: Prof.^o Dr.^o. Alexandre Ricardo Pereira Schuler. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2013. Inclui Referências.</p> <p>1. Engenharia Química. 2. Biodiesel. 3. Óleo de Fritura. 4. Otimização de Processos. I. Abreu, César Augusto Moraes de (Orientador). II. Título.</p> <p>660.2 CDD (22. ed.)</p>
-------	--

UFPE
BCTG/2013-071

Ednaldo de Santana Souza

**DESENVOLVIMENTO DO PROCESSO DE CONVERSÃO DE ÓLEO DE
FRITURA EM BIODIESEL**

Linha de Pesquisa: Processos Químicos Industriais

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, defendida e aprovada em 22 de março de 2013 pela banca examinadora constituída pelos seguintes membros:

Prof.Dr. Cesar Augusto Moraes de Abreu - DEQ/UFPE

Prof.Dr. Alexandre Ricardo Pereira Schuler-DEQ/UFPE

Prof.Dr. Nelson Medeiros de Lima Filho - DEQ/UFPE

Profª.Dra. Suzana Pedroza da Silva - UAST/UFRPE

Este trabalho é dedicado a minha família e a todos que contribuíram direta ou indiretamente para a sua realização.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, pela saúde e força para concretização dos meus sonhos.

A todos os meus familiares, em especial minha esposa Maria Cristina pela companhia em todos os momentos.

Aos meus orientadores Prof. Dr. Cesar Abreu e Prof. Dr. Alexandre Schuler, pelas orientações na realização deste trabalho, pela paciência e atenção na condução do mesmo e por serem exemplos de profissionais e pessoas, que busco seguir na minha vida de Docente.

A todos os meus companheiros de Mestrado, pelos inúmeros momentos de superação e de vitórias ao longo do curso.

Ao programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da UFPE.

Aos Professores do Departamento de Engenharia Química da UFPE pelos ensinamentos transmitidos ao longo de minha jornada acadêmica.

Ao Laboratório de Cromatografia do Departamento de Engenharia Química da UFPE e todos os seus integrantes, pela disponibilização da estrutura necessária para o desenvolvimento deste trabalho.

À Faculdade IBGM, Faculdade Metropolitana, Faculdade dos Guararapes e à Escola Técnica Estadual Agamenom Magalhães, pelo suporte financeiro, a todos os meus amigos de trabalho e aos Coordenadores e Diretores de cursos pelo suporte dados nos momentos de realização das pesquisas.

A todos os não citados aqui, mas que de alguma forma contribuíram para que este trabalho fosse realizado.

RESUMO

A preservação ambiental vem sendo tema constante nas discussões que envolvem os mais diferentes setores de atividades. Neste contexto merece destaque o aumento na produção de combustíveis renováveis, dentre os quais podemos destacar o biodiesel, que vem ganhando destaque como uma alternativa para os combustíveis derivados de petróleo. Diversas matérias-primas vêm sendo empregadas para a produção de biodiesel com o objetivo de viabilizar este processo, dentre as quais merece destaque o uso de óleos residuais de fritura. Este insumo pode ser utilizado como um complemento para a produção nacional, e ainda receber uma nova rota para garantir o correto direcionamento deste resíduo, que ainda é pouco aproveitado e termina sendo descartado indevidamente, poluindo o ambiente. Neste trabalho, uma série de experimentos foram realizados, com o objetivo de determinar a melhor configuração para obter o máximo rendimento na reação de transesterificação, utilizando óleo de fritura para a produção de biodiesel. As variáveis trabalhadas foram Tempo de reação, Fração molar álcool:óleo, Velocidade de agitação e Concentração de catalisador. Como resultados foi possível observar os parâmetros que influenciam o rendimento da reação, além de elaborar modelos que representem o comportamento da reação ao longo do tempo.

PALAVRAS-CHAVE: Biodiesel, Óleo de Fritura, Otimização de processos.

ABSTRACT

Environmental preservation has been a constant theme in discussions involving many different activities sectors. In this context we should note the increased production of renewable fuels, among which we can highlight the biodiesel, which is gaining prominence as an alternative to petroleum-based fuels. Many raw materials have been used for biodiesel production in order to facilitate this process, among which worth mentioning the use of waste frying oils. This input could be used as a complement to domestic production, and still gets a new route to ensure the correct direction of this residue, which currently is thrown incorrectly in most cases, polluting the environment. In this study, we conducted a series of experiments in order to determine the best configuration for maximum yield in the transesterification reaction, using frying oil for biodiesel production. The variables employed were reaction time, molar ratio alcohol: oil, stirring speed and catalyst concentration. As a result it was observed that the parameters influence the reaction yield, and produce models representing the behavior of the reaction over time.

KEYWORDS:Biodiesel, Frying Oil, Process Optimization.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Evolução da adição de biodiesel no óleo diesel.....	23
Figura 2 - Reservas provadas de petróleo, segundo regiões geográficas.....	25
Figura 3 - Evolução do preço do barril de petróleo de 1986 a 2010.....	26
Figura 4 - Evolução do Consumo das principais matrizes brasileiras.....	28
Figura 5 - Matrizes Energéticas oferecidas no Brasil em 2011.....	29
Figura 6 - Repartição da oferta interna de energia.....	30
Figura 7 - Comparativo da participação de fontes renováveis de energia.....	30
Figura 8 - Evolução da demanda de biodiesel no Brasil.....	31
Figura 9 - Localização das unidades produtoras de biodiesel.....	32
Figura 10 - Capacidade instalada para produção nacional de biodiesel.....	32
Figura 11 - Matérias-primas para a produção de biodiesel.....	36
Figura 12 - Principais Matérias-Primas Empregadas na Produção de Biodiesel no Brasil.....	39
Figura 13 - Principais Matérias-Primas Empregadas na Produção de Biodiesel no Brasil em 2010.....	43
Figura 14 - Principais Matérias-Primas Empregadas na Produção de Biodiesel no Brasil.....	44
Figura 15(a, b, c, d e e) - Participação das matérias-primas na produção de biodiesel por regiões.....	45
Figura 16 - Reação de Transesterificação.....	46
Figura 17 - Reações envolvidas na reação de transest. De triacilgliceróis.....	47
Figura 18 - Evolução dos preços do metanol e etanol anidro.....	49
Figura 19 - Sistema para produção de biodiesel.....	65
Figura 20 - Reator e Agitador mecânico com controle de velocidade.....	66
Figura 21 - Controlador de temperatura do reator de transesterificação.....	66
Figura 22 - Separação da mistura por decantação. Duas fases biodiesel e glicerina.....	67
Figura 23 - Amostras de biodiesel produzidas.....	67
Figura 24 - Amostras de biodiesel preparadas para análise cromatográfica.....	68
Figura 25 - Cromatógrafo e cromatogramas obtidos após análise de amostras de	

biodiesel.....	68
Figura 26 - Cromatograma típico obtido para uma amostra do biodiesel de óleo de fritura.....	70
Figura 27 - Gráfico de Pareto para as variáveis estudadas e suas interações.....	76
Figura 28 - Gráfico de Pareto para as variáveis primárias estudadas.....	76
Figura 29 - Diagrama para análise da significância dos efeitos principais sobre as variáveis do planejamento.....	77
Figura 30 - Análise dos impactos das variáveis de operação sobre o rendimento..	78
Figura 31 - Análise dos impactos das interações entre as variáveis estudadas na reação.....	80
Figura 32 - Análise dos impactos das variáveis concentração de catalisador e razão molar álcool:óleo no rendimento da reação.....	81
Figura 33 - Análise dos impactos das variáveis concentração de catalisador e razão molar álcool:óleo no rendimento da reação.....	81
Figura 34 – Análise dos impactos das variáveis velocidade de agitação e razão molar álcool:óleo no rendimento da reação.....	82
Figura 35 – Análise dos impactos das variáveis velocidade de agitação e razão molar álcool:óleo no rendimento da reação.....	82
Figura 36 – Análise dos impactos das variáveis tempo de reação e razão molar álcool:óleo no rendimento da reação.....	83
Figura 37- Análise dos impactos das variáveis tempo de reação e razão molar álcool:óleo no rendimento da reação.....	83
Figura 38 – Análise dos impactos das variáveis veloc. de agitação e tempo de reação no rendimento da reação.....	84
Figura 39 – Análise dos impactos das variáveis veloc. de agitação e tempo de reação no rendimento da reação.....	84
Figura 40 – Análise dos impactos das variáveis concentração de catalisador e Tempo de reação no rendimento da reação.....	85
Figura 41 - Análise dos impactos das variáveis concentração de catalisador e Tempo de reação no rendimento da reação.....	85
Figura 42- Análise dos impactos das variáveis concentração de catalisador e Velocidade de agitação no rendimento da reação.....	86

Figura 43 - Análise dos impactos das variáveis concentração de catalisador e Velocidade de agitação no rendimento da reação.....	86
Figura 44- Análise das configurações das variáveis e rendim. experimentais.....	87
Figura 45- Comparativo entre os Rendimentos calculados e experimentais.....	89
Figura 46 - Evolução do teor de ésteres em função do tempo de operação.....	91
Figura 47 -Purificação da fase biodiesel. Evolução individual do teor de ésteres no biodiesel analisado em função do tempo de operação.....	92
Figura 48 - Cinética do processo de produção de biodiesel de óleo de fritura.....	98
Figura 49 - Cinética do processo de produção de biodiesel de óleo de fritura.....	99
Figura 50 - Cinética do processo de produção de biodiesel de óleo de fritura.....	99

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Especificações técnicas do biodiesel BH 100.....	22
Tabela 2 – Produção mundial de biocombustíveis.....	24
Tabela 3 – Evolução da produção mundial de biodiesel.....	25
Tabela 4 – Matriz energética brasileira no setor de transportes.....	27
Tabela 5 – Ácidos graxos que compõem os triacilgliceróis.....	35
Tabela 6 – Características das matérias-primas usadas para a produção de..biodiesel.....	38
Tabela 7 – Análise dos tipos de óleos e gorduras residuais.....	39
Tabela 8 – Planilha para cálculo da massa molar da matéria-prima.....	59
Tabela 9 – Planejamento Fatorial 2^4 para transesterificação.....	63
Tabela 10 – Valores dos parâmetros adotados para o planejamento experimental	64
Tabela 11 – Parâmetros no Planejamento 2^4 para transesterificação.....	64
Tabela 12(a, b, c e d) – Composição e massa molar do Biodiesel. Amostras 1, 2, 3 e 4.....	70
Tabela 13 – Pureza e rendimento dos biodieseis de óleo de fritura.....	72
Tabela 14 – Planilha para determinação do número ideal de repetições.....	72
Tabela 15 – Participação percentual de ácidos graxos nas amostras analisadas...	73
Tabela 16 – Determinação do rendimento das reações de transesterificação.....	74
Tabela 17– Rendimentos obtidos em cada configuração.....	75
Tabela 18 – Resultados da ANOVA para o experimento.....	78
Tabela 19 – Estimativa dos coeficientes de regressão para o rendimento.....	88
Tabela 20 – Teor de ésteres da reação ao longo do tempo.....	90

NOMENCLATURA

Abreviaturas e Siglas

ABIOVE – Associação Brasileira das Indústrias de Óleo Vegetal

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

AGL – Ácidos graxos livres

ANOVA – Análise de Variância

ANP – Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis.

ASTM – American Society of Testing and Materials;

B100 – Combustível com 100% de biodiesel (biodiesel puro)

B2 – Mistura com 98% de diesel comercial e 2% de biodiesel (v/v)

B5 – Mistura com 95% de diesel comercial e 5% de biodiesel (v/v)

BX – Mistura formada por diesel comercial e biodiesel (v/v), onde X representa o percentual de biodiesel.

BRENT - Cotação de referência para os mercados europeu e asiático.

WTI - West Texas Intermediate, cotação de referência para o mercado norte-americano.

CNPE – Conselho Nacional de Política Energética

DBO – Demanda bioquímica de oxigênio

DAG – Diacilglicerol

EUA – Estados Unidos da América

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

ISO – International Organization for Standardization

Tep - Tonelada equivalente de petróleo

MetOH – Metanol

MAG – Monoacilglicerol

MME – Ministério de Minas e Energia

NASA – National Aeronautics and Space Administration

NBB – National Biodiesel Board

RPM – Rotações por minuto

SOx – Óxidos de Enxofre

TAG – Triacilglicerol

SUMÁRIO

RESUMO	vii
ABSTRACT	viii
LISTA DE FIGURAS	ix
LISTA DE TABELAS	xii
NOMENCLATURA	xiii
1. INTRODUÇÃO	16
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
2.1 O BIODIESEL.....	21
2.2 BIODIESEL NO MUNDO.....	24
2.3 BIODIESEL NO BRASIL.....	27
2.3.1 Vantagens do Biodiesel no Brasil	33
2.4 ÁCIDOS GRAXOS NO BIODIESEL.....	34
2.5 MATÉRIAS-PRIMAS.....	35
2.6 PRODUÇÃO DO BIODIESEL A PARTIR DO ÓLEO DE FRITURA.....	40
2.7 PRODUÇÃO DE BIODIESEL.....	46
2.7.1 O Mecanismo da Transesterificação	47
2.7.2 Aspectos que Influenciam a Reação de Transesterificação	48
2.8. CINÉTICA DA TRANSESTERIFICAÇÃO.....	50
2.8.1 Modelagem desenvolvida por Nouredдини e Zhu (1997)	51
3. MATERIAIS E METODOLOGIA EXPERIMENTAL	53
3.1 MATÉRIAS-PRIMAS.....	53
3.2 REAGENTES.....	53
3.3 EQUIPAMENTOS.....	54
3.4 METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	54
3.4.1 Caracterização da Amostra	54
3.4.1.1 <i>Determinação dos Ácidos Graxos e Índice de Acidez</i>	55
3.4.2 Determinação Estatística do número ideal de Amostras	57
3.4.2.1 <i>Determinação da Massa molecular do óleo</i>	57
3.4.2.2 <i>Determinação do número ideal de repetições</i>	60

3.5 PRODUÇÃO DO BIODIESEL.....	62
3.3.1 Operação do Sistema Reacional.....	65
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	69
4.1. DETERMINAÇÃO DO ÍNDICE DE ACIDEZ E PERCENTUAL DE ÁCIDOS GRAXOS LIVRES.....	69
4.2 DETERMINAÇÃO DAS CARACTERÍSTICAS DAS AMOSTRAS.....	69
4.3 ANÁLISE DORENDIMENTO EXPERIMENTAL.....	73
4.4 MODELO ESTATÍSTICO E APLICAÇÃO À PRODUÇÃO DO BIODIESEL.....	90
4.5 CINÉTICA DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DO BIODIESEL.....	92
5. CONCLUSÕES.....	101
6. SUGESTÕES PARA PRÓXIMOS TRABALHOS.....	103
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	104

1. INTRODUÇÃO

No mundo atual, os combustíveis derivados do petróleo são de vital importância no setor econômico de um país. Devido a essa necessidade, centros de pesquisas em todo o mundo estão trabalhando no desenvolvimento de tecnologias alternativas para os combustíveis fósseis, dentre as quais podemos citar os biocombustíveis (como o biodiesel), que podem ser produzidos a partir de fontes renováveis (qualquer fonte de triacilglicerídeos). Tais tecnologias oferecem a possibilidade da geração descentralizada de energia, apoiando à agricultura familiar, criando melhores condições de vida em regiões carentes, valorizando potencialidades regionais e oferece alternativas a problemas econômicos e sócio-ambientais de difícil solução.

Dentre os biocombustíveis, o biodiesel tem apresentado características ideais como substituto parcial ou integral do diesel oriundo do petróleo, apresentando as seguintes vantagens:

- É biodegradável e apresenta baixa toxicidade, evitando a contaminação de solos, águas e do ar;
- Apresenta balanço energético favorável;
- Contribui para a redução do efeito estufa, em concordância com as exigências do Protocolo de Kyoto;
- Diminui os níveis de emissões de exaustão do motor (CO, SOx, hidrocarbonetos, materiais particulados, fuligem e compostos aromáticos);
- Acarreta menor dependência na importação do petróleo bruto e seus derivados;
- Sua produção pode favorecer a economia rural, melhorar a distribuição de renda e oferecer melhores condições de vida aos agricultores de pequeno e médio porte.

A Lei Federal número 11.097 de 13/01/2005, define o biodiesel como um combustível alternativo, de natureza renovável, que pode 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). (FERRARI *et al.*, 2004).

Conforme descrito por Câmara (2006), existem muitas matérias-primas que podem ser utilizadas para a produção de biodiesel no Brasil. A obtenção das matérias-primas normalmente representam a maior parte dos custos de produção, além dos

custos operacionais do processamento industrial. Em geral, o custo do óleo vegetal(ou outro material graxo) corresponde a cerca de 85% do custo final do biodiesel, quando este é produzido em plantas de alta capacidade. Além disso a escolha da matéria-prima a ser utilizada, também afeta os requerimentos de processo, os rendimentos e a qualidade do biodiesel produzido.

Podem ser listadas as seguintes categorias de matérias-primas empregadas na produção de biodiesel:

a) Óleos vegetais: são líquidos à temperatura ambiente, por exemplo,o óleo de soja, algodão,amendoim, babaçu, canola, dendê, girassol, mamona. Atualmente este grupo é responsável por cerca de 80% da produção anual de biodiesel, porém, apresenta algumas dificuldades. Podemos listar principalmente o fato da oferta de óleo para produção do Biodiesel depender da margem de lucro que ela proporcionará à empresa. Assim, se o valor do óleo vegetal para o setor de consumo humano for mais vantajoso que o setor de biodiesel, o produtor dará preferência ao mercado de óleo para consumo humano. Fato que pode elevar o valor pago por este insumo, porém, o valor de venda do biodiesel é controlado pelo governo e o valor de compra varia com a forte influência do mercado (inclusive o internacional), o que pode inviabilizar a produção.

b) Gorduras animais: Podemos listar o sebo bovino,óleo de peixe, banha de porco. Atualmente são responsáveis por aproximadamente 18% da produção nacional de biodiesel. São fontes importantes na composição da base de matérias-primas utilizadas, principalmente nas regiões Norte e Sudeste, onde o sebo bovino é responsável por mais de 50% da produção.

c) Óleos e gorduras residuais: Sãomatérias-primas relacionadas principalmente ao meio urbano, comoóleos residuais originários de cozinhas domésticas e industriais (óleo de fritura),gordura sobrenadante (escuma) de esgoto e óleos residuais de processamentos industriais.Este último grupomerece destaque especial,pois, nos dias atuais, devido aos graves problemas associados ao meio ambiente, a poluição ambiental tem sido tema de preocupação mundial, tendo em vista o aumento desordenado da população do planeta e a geração de enormes quantidades de resíduos. O que gera a preocupação na

sociedade de obter novas técnicas para a reciclagem da maior parte de nossos resíduos gerados e, dentre eles, os óleos usados em frituras. (Costa Neto *et al.*, 2000).

Atrelado a isto, atualmente, existe grande interesse na redução dos custos provenientes da matéria-prima e eventualmente obter o material graxo a partir de rejeitos industriais: óleo de fritura usado, sebo e águas servidas, apresentam uma alternativa para que isto ocorra.

Podem-se listar pelo menos três vantagens decorrentes da utilização de óleos residuais como matéria-prima para produção de biodiesel:

- A primeira, de cunho tecnológico, é a eliminação do processo de extração do óleo;
- A segunda, de cunho econômico, caracteriza-se pelo menor custo da matéria-prima,
- A terceira, de cunho ambiental, caracteriza-se pela destinação adequada de um resíduo que, em geral, seria descartado de forma indevida, gerando impactos ambientais.

E nesta terceira vantagem, a de cunho ambiental, pode-se destacar nosso principal agente motivador deste trabalho. Sobretudo pelo fato do uso de óleos residuais como matéria-prima ser importante não essencialmente com o objetivo de substituir outras oleaginosas, mas principalmente por indicar um direcionamento adequado para um resíduo que provoca um impacto considerável para o nosso ambiente.

Parente (2003), relata que as possíveis fontes dos óleos e gorduras residuais são:

- Cozinhas industriais, comerciais e domésticas;
- Indústrias nas quais se processa a fritura de produtos alimentícios;
- Esgotos municipais onde a nata sobrenadante é rica em materiais graxos;
- Águas residuais de processos industriais.

Foram estudados aqui os principais fatores influentes na reação de transesterificação, que estão ligados à pureza dos reagentes utilizados, tempo e temperatura em que a reação é realizada, razão molar álcool:óleo, velocidade da agitação e tipo de catalisador utilizado. Visando compreender e otimizar o processo heterogêneo de conversão do óleo de fritura em biodiesel e glicerol, atuando em seus parâmetros operacionais de forma a maximizar os resultados obtidos.

Caracterizada pela adoção de metodologias relacionadas à otimização de processos produtivos, a presente proposta introduz linha de pesquisa dirigida a inovações em desenvolvimentos do processo de conversão de óleo de fritura em biodiesel e glicerol. Nesta direção coloca-se como objetivo, o desenvolvimento metodologia de produção de biodiesel e de glicerol a partir de óleos de fritura;

Podem-se destacar os seguintes objetivos específicos:

- Preparar biodiesel e glicerol a partir de óleo de fritura;
- Avaliar o impacto da variação dos principais parâmetros de reação na preparação de biodiesel a partir óleo de fritura;
- Otimizar o processo heterogêneo de produção de biodiesel utilizando como matérias-primas óleo de fritura.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O Petróleo, o carvão mineral e o gás natural são responsáveis pela maior parte da energia consumida no mundo, porém estas fontes são limitadas e com previsão de esgotamento no futuro. Em virtude disso a busca por fontes alternativas de energia tornou-se uma verdadeira prioridade para todos os países. Pensando nisso e somando ao apelo ambiental associado à necessidade do controle dos níveis de emissões gasosas, o interesse por combustíveis derivados de fontes renováveis tem aumentado significativamente nos últimos anos(SUAREZ *et al.*, 2009).

A utilização de combustíveis derivados da biomassa vem sendo apontado como uma alternativa viável e capaz de reduzir estes problemas. Vários programas de incentivo a produção e o uso de biocombustíveis foram implantados em diversos países nas últimas décadas, como o etanol no Brasil e nos EUA, e o biodiesel, cuja produção em escala industrial obteve um grande crescimento em várias regiões do planeta. (CORDEIRO, 2010)

2.10 BIODIESEL

Biodiesel pode ser definido como um combustível renovável, biodegradável e ecologicamente correto, constituído de uma mistura de ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos, obtidos por reação de transesterificação de qualquer triacilglicerol com um álcool de cadeia curta, metanol ou etanol, respectivamente.

As misturas binárias formadas por biodiesel e óleo diesel de petróleo, são identificadas pela abreviação BX, onde X é a porcentagem de biodiesel na mistura. Por exemplo, a mistura B2 é formada pela porcentagem de biodiesel é igual a 2%, já a B5 possui 5% de biodiesel e segue assim até o biodiesel puro B100.

A Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis-ANP possui sua própria definição, que é a utilizada para todos os efeitos legais e de controle de Qualidade.

I – Biodiesel – B100: combustível composto de alquil ésteres de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de óleos vegetais ou de gorduras animais, conforme a especificação contida no Regulamento Técnico nº 4/2004, parte integrante desta Resolução;

II – Mistura óleo diesel/biodiesel – B2: combustível comercial, composto de 98%, em volume, de óleo diesel, conforme a especificação da ANP, e 2% em volume de Biodiesel, que deverá atender à especificação prevista pela Portaria ANP nº 310, de 27 de dezembro de 2001, e suas alterações;

III – Mistura autorizada óleo diesel / Biodiesel: combustível composto de Biodiesel e Óleo Diesel, em proporção definida quando da autorização concedida para testes e uso experimental, conforme previsto pela Portaria ANP nº 240, de 25 de agosto de 2003;

A definição americana do Biodiesel, aceita pelo National Biodiesel Board-NBB, através da especificação ASTM D6751/2002, item 3 (“Terminology”), estabelece:

“Biodiesel é um combustível composto de mono-alquil-éster de cadeia longa de ácidos graxos, derivado de óleos vegetais ou gorduras animais, designado B100. Biodiesel é tipicamente produzido através da reação de óleos vegetais ou gorduras animais com álcool, como metanol ou etanol, na presença de catalisadores, para se produzirem mono-alquil ésteres e glicerina, que é removida. O Biodiesel resultante é derivado, em 10% de sua massa, do álcool reagido. O álcool utilizado na reação poderá ser proveniente de fontes renováveis.”

A resolução nº 42 de 24/11/2004 (7) estabelece especificações que regulamentam o biodiesel puro (B100). Na Tabela 1 são apresentados as características e os limites estabelecidos pela ANP, bem como os métodos de análise segundo as normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), American Society for Testing and Materials (ASTM) e International Organization for Standardization (ISO).

Tabela 1 – Especificações técnicas do biodiesel B 100

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE	ABNT NBR	MÉTODO	
				ASTM D	EN/ISO
Aspecto	-	LII (1)	-	-	-
		Anotar	7148	1298	-
Massa específica a 20°C	kg/m ³	-2	14065	4052	-
		Anotar			
Viscosidade Cinemática a 40°C,	Mm ² /s	-3	10441	445	EN ISO 3104
Água e sedimentos, máx. (4)	% volume	05	-	2709	-
Contaminação Total (6)	mg/kg	Anotar	-		EN 12662
Ponto de fulgor, min.	°C	100	14598	93	EN ISO3679
Teor de éster (6)	% massa	Anotar	-		EN 14103
Destilação;					
90% vol. recuperados, máx.	°C	360 (5)	-	1160	-
				4530	EN ISO 10370,
Resíduo de carbono dos 100% destilados, máx.	% massa		-	189	-
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	02	9842	874	ISO 3987
			-	5453	
Enxofre total (6)	% massa	Anotar		4294	EN ISO 14596
			-		EN 14108
Sódio + Potássio, máx	mg/kg	10	-		EN 14109
Cálcio + Magnésio (6)	mg/kg	Anotar	-		EN 14538
Fósforo (6)	mg/kg	Anotar	-	4951	EN 14107
Corrosividade ao cobre, 3h a 50°C, máx.	-	1	14359	130	EN ISO 2160
Número de Cetano (6)	-	Anotar	-	613	EN ISO 5165
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	-7	14747	6371	-
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,8	14448	664	EN 14104 (8)
					EN 14105 (8) (9)
Glicerina livre, máx.	% massa	0,02	-	6584 (8) (9)	EN 14106 (8) (9)
			-	6584 (8) (9)	-
Glicerina total, máx.	% massa	0,38	-	-	EN 14105 (8) (9)
Monoglicerídeos (6)	% massa	Anotar	-	6584 (8) (9)	EN 14105 (8) (9)
Diglicerídeos (6)	% massa	Anotar	-	6584 (8) (9)	EN 14105 (8) (9)
Triglicerídeos (6)		Anotar	-	6584 (8) (9)	EN 14105 (8) (9)
Metanol ou Etanol, máx.	% massa	0,5	-	-	EN 14110 (8)
Índice de Iodo (6)		Anotar	-	-	EN 14111 (8)
Estabilidade à oxidação a 110°C, mín	h	6	-	-	EN 14112 (8)

Fonte: Revista Analytica(2008).

De acordo com a lei nº 11.097 publicada em 13 de janeiro de 2005, o biodiesel foi introduzido na matriz energética brasileira e a partir de Julho de 2008, o óleo diesel

comercializado em todo o território brasileiro deveria conter, obrigatoriamente, 2% em volume de biodiesel. Em seguida a Resolução nº 2 do Conselho Nacional de Política Energética (CNPE), de março de 2008, aumentou para 3% o percentual obrigatório de mistura de biodiesel ao óleo diesel. Atualmente, de acordo com a Resolução nº 6 do CNPE, publicada em setembro de 2009, o percentual obrigatório de mistura de biodiesel ao óleo diesel é de 5% (B5) em janeiro de 2010, antecipando em três anos a meta estabelecida pela Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005. Esta evolução na adição de biodiesel no óleo diesel pode ser observada na Figura 1. (www.mme.gov.br, 2010).

Figura 1- Evolução da adição de biodiesel no óleo diesel. Fonte: MME/ANP (2012)

➤ **Lei nº 11.097/2005:**



➤ **Antecipação de metas pelo CNPE:**



2.2BIODIESEL NO MUNDO

Segundo o Ministério de Minas e Energia, a produção mundial de biocombustíveis do ano de 2011, foi de 107,5 bilhões de litros, dos quais 86,1 bilhões foram de etanol e 21,4 bilhões de biodiesel. Esta produção está 2% maior do que a de 2010 (105 bilhões de litros, sendo 86 bilhões de litros de etanol e 18,4 bilhões de litros de biodiesel).

Os dez maiores produtores contam com quase 95% da produção mundial. Estados Unidos e Brasil, os dois maiores produtores, foram responsáveis por 77,3% da produção total de biocombustíveis do mundo. Os Estados Unidos novamente despontaram como o maior produtor mundial, tanto de biodiesel, quanto de etanol, respondendo por 53,5% da produção mundial. O Brasil segue em segundo lugar na produção total, com 23,8% da produção do mundo. O Brasil é o segundo maior produtor de etanol e o quarto maior produtor de biodiesel, atrás dos EUA (1º), Alemanha (2º) e Argentina (3º), conforme descrito na Tabela 2.

Tabela 2 – Produção mundial de Biocombustíveis

	País	Etanol	Biodiesel	Total	%
		Produção (bilhões de Litros)	Produção (bilhões de Litros)		
1	EUA	54,2	3,3	57,5	53,5%
2	Brasil	22,9	2,7	25,6	23,8%
3	Alemanha	0,8	3,2	4,0	3,7%
4	Argentina	0,2	2,8	3,0	2,8%
5	França	1,1	1,6	2,7	2,5%
6	China	2,1	0,2	2,3	2,1%
7	Canadá	1,8	0,2	2,0	1,9%
8	Indonésia	0	1,4	1,4	1,3%
9	Espanha	0,5	0,7	1,2	1,1%
10	Tailândia	0,5	0,6	1,1	1,0%
Total Mundo		86,1	21,4	107,5	100,0%

Fonte: Ministério de Minas e Energia(2012)

A produção de biodiesel no mundo está avançando cada vez mais, sendo um dos fatores que colaboraram para este crescimento a crescente instabilidade nas principais regiões produtoras de petróleo localizadas no oriente médio, como mostra o mapa da Figura 2(região vermelha).

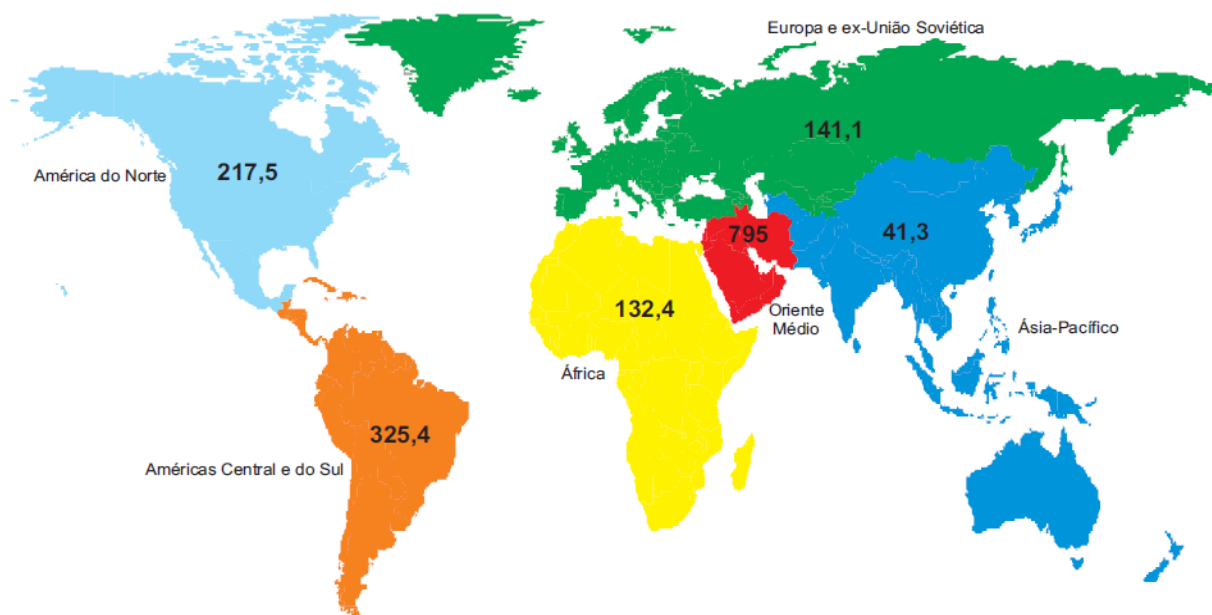


Figura 2 - Reservas provadas de petróleo, segundo regiões geográficas -2011 (bilhões de barris).Fonte: BP Statistical Reviewof World Energy (2012)

A Europa é o continente que mais investe no uso de biodiesel(Tabela 3), iniciando sua produção em 1991 visto a preocupação de alto consumo (grande número de países desenvolvidos) de energia e baixo número de poços de petróleo.

Tabela 3 – Evolução da Produção Mundial de Biodiesel

Continentes	Anos			
	2007	2008	2009	2010
Europa	6,9	8,4	10	10,4
América	2,7	5,3	5,4	6,1
Ásia	0,7	1,7	1,8	2,1
Oceania	0,0	0,1	0,1	0,2
Total	10,3	15,5	17,3	18,8

Fonte: Gomide (2011).

Destaca-se a Alemanha sendo considerado o maior produtor, cerca de 15% da produção mundial, devido a um programa de subsídios para a produção agrícola. Apenas o estado Alemão de Baviera conta com 357 postos, que venderam em 2004, 59,7 milhões de litros de biodiesel.

Outro País Europeu que se destaca para a produção e consumo de biodiesel é a França, onde unidades industriais para sua produção estão bem avançadas.

Nos Estados Unidos da América, país de maior poderio econômico, a demanda por combustível é ainda maior que outros países. Em vista desta necessidade, a dependência de importação de petróleo, os melhores resultados ambientais e os constantes aumentos do preço do barril(Figura 3) têm levado este país a utilizar meios alternativos de combustíveis, dentre um dos mais visados é o biodiesel.

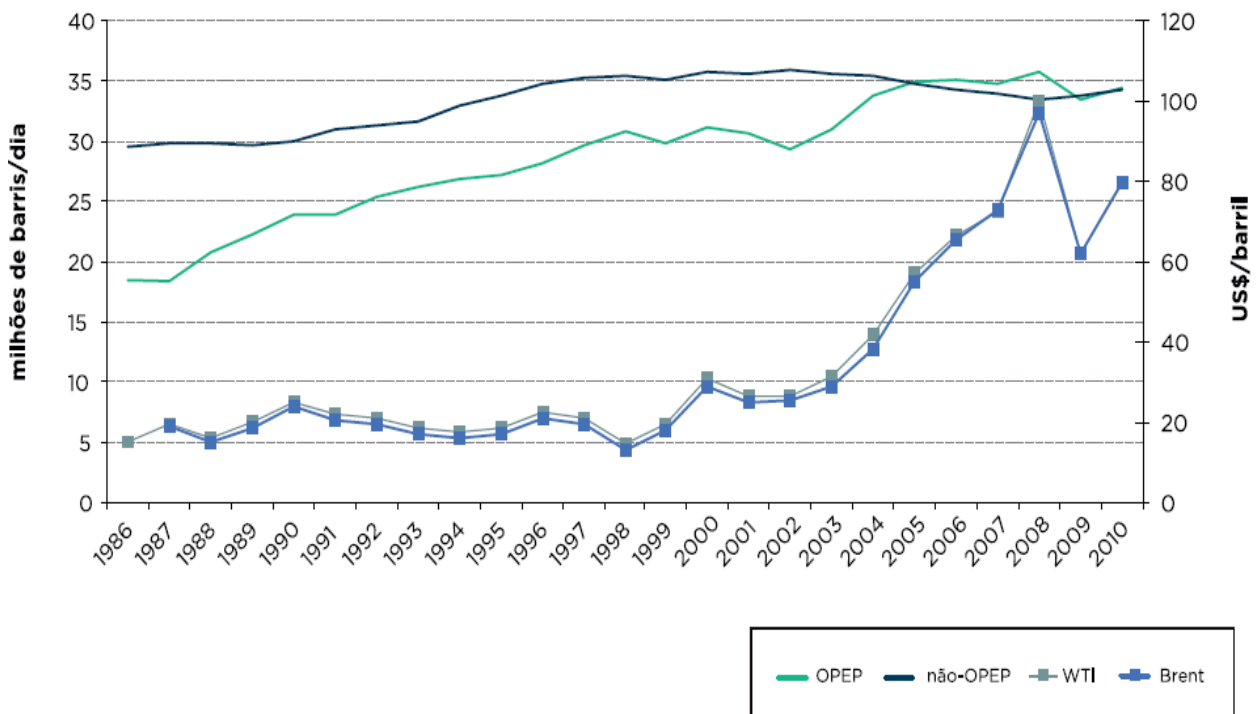


Figura 3 - Evolução do preço do barril de petróleo de 1986a 2010. Fonte: BP StatisticalReviewof World Energy (2011)

Cogita-se 20%, como sendo a proporção de mistura de biodiesel ao óleo diesel mais adequada, sendo esta chamada de ecodiesel B-20.O marco regulatório é

estabelecido pela norma ASTM D-6751 e a política americana de produção e utilização de biodiesel se origina do National Biodiesel Board, com os principais destaques:

1. A Lei do Senado nº S-517, criada em 25 de abril de 2002, entre várias providências, cria o programa de biodiesel com a meta de produção de 5 bilhões de galões anuais (20 bilhões de litros por ano).
2. Uma lei originada no Estado de Minnessota, de 15 de março de 2002, obriga que seja adicionado, pelo menos 2% de biodiesel no óleo diesel mineral.
3. Com o objetivo de garantir o escoamento dos estoques extras de óleo de soja, vários outros estados Americanos estão incentivando a prática de transformar estes excedentes em biodiesel.
4. A comissão de segurança ambiental, após aprofundadas pesquisas, recomendou a utilização de biodiesel nos ônibus de transporte escolar.
5. A NASA e as forças armadas Americanas consideram oficialmente o biodiesel, um combustível de excelência para qualquer motor do ciclo diesel.

2.3BIODIESEL NO BRASIL

O Brasil,é um país dependente do transporte rodoviário. Desta forma, a produção de combustíveis fósseis é de suma importância para a manutenção deste sistema de transporte de mercadorias(Tabela 4).

Tabela 4 – Matriz Energética Brasileira no Setor de Transportes

Total Transporte	mil tep ³	%
Diesel fóssil	29.297	46,7
Biodiesel	1.072	1,7
Gasolina	14.720	23,5
Etanol	11.792	18,8
Querosene	2.828	4,5
Gás Natural	1.853	3,0
Elettricidade	137	0,2
Outros	986	1,6
Total	62.685	100

Fonte: Ministério de minas e energia (2010)

O consumo total de derivados de petróleo cresceu cerca de 4 vezes entre 1970 e 2010, conforme é possível identificar na Figura 4. Os transportes rodoviários representam aproximadamente 79% de todo o diesel consumido no Brasil. Houve um crescimento constante no consumo de diesel entre 1970 e 2007, em contraste com altos e baixos de outros derivados de petróleo, como por exemplo, a gasolina, que entre 1980 e 1995 apresentou uma queda em seu consumo devido ao plano Proálcool.

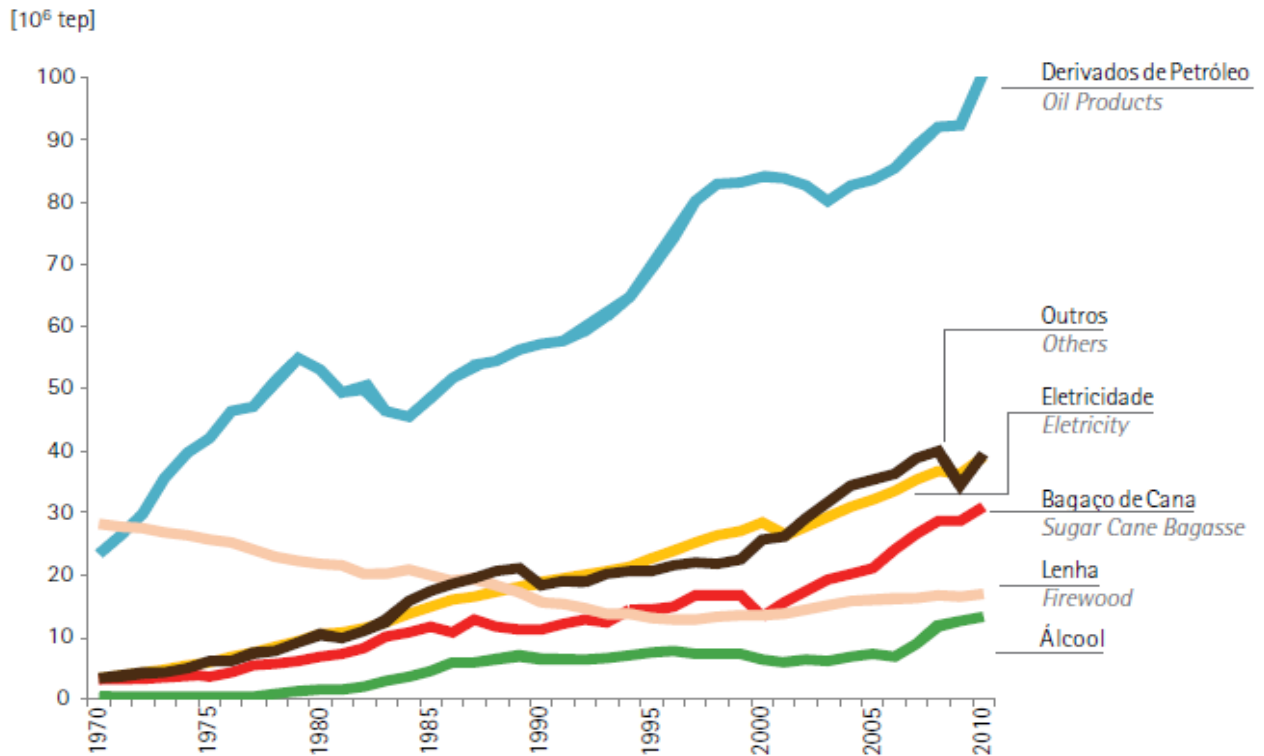


Figura 4 – Evolução do Consumo das principais matrizes brasileiras. Fonte: Balanço energético nacional 2011- MME (2012).

A matriz energética do Brasil, ou seja, as fontes das quais tiramos energia para a indústria, para o comércio, para nossas casas e nossos carros, é bastante diversificada. Sendo composta atualmente pelos componentes descritos na Figura 5, assim como suas respectivas participações.

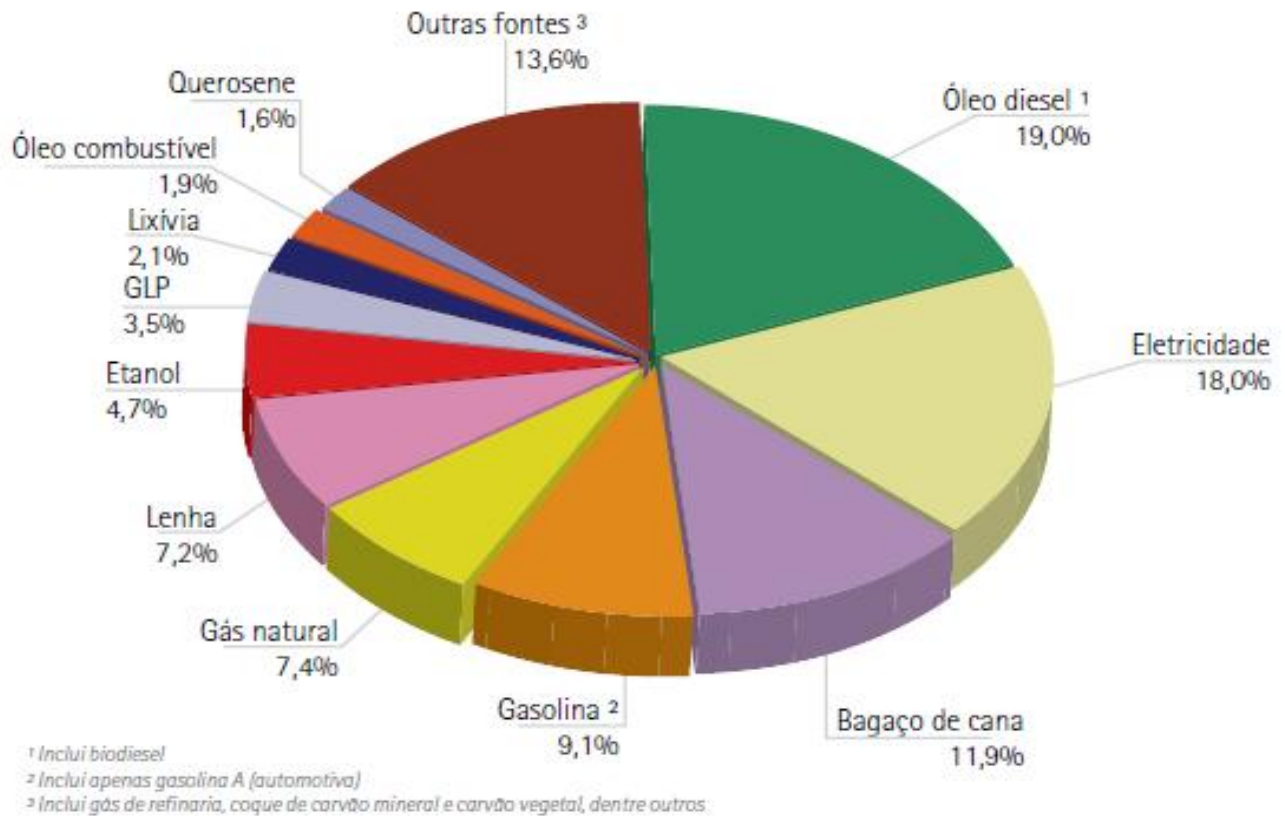


Figura 5: Matrizes Energéticas oferecidas no Brasil em 2011. Fonte: MME (2012)

Em 2011, a participação de renováveis na Matriz Energética Brasileira manteve-se entre as mais elevadas do mundo, com pequena redução devido à menor oferta de etanol. Nas Figuras 6 e 7 podemos observar que no Brasil, diferentemente de outros países, possui uma matriz energética onde as fontes de caráter renovável são responsáveis por cerca de 45% da energia disponível, e tem a biomassa como uma das principais fontes de energia.

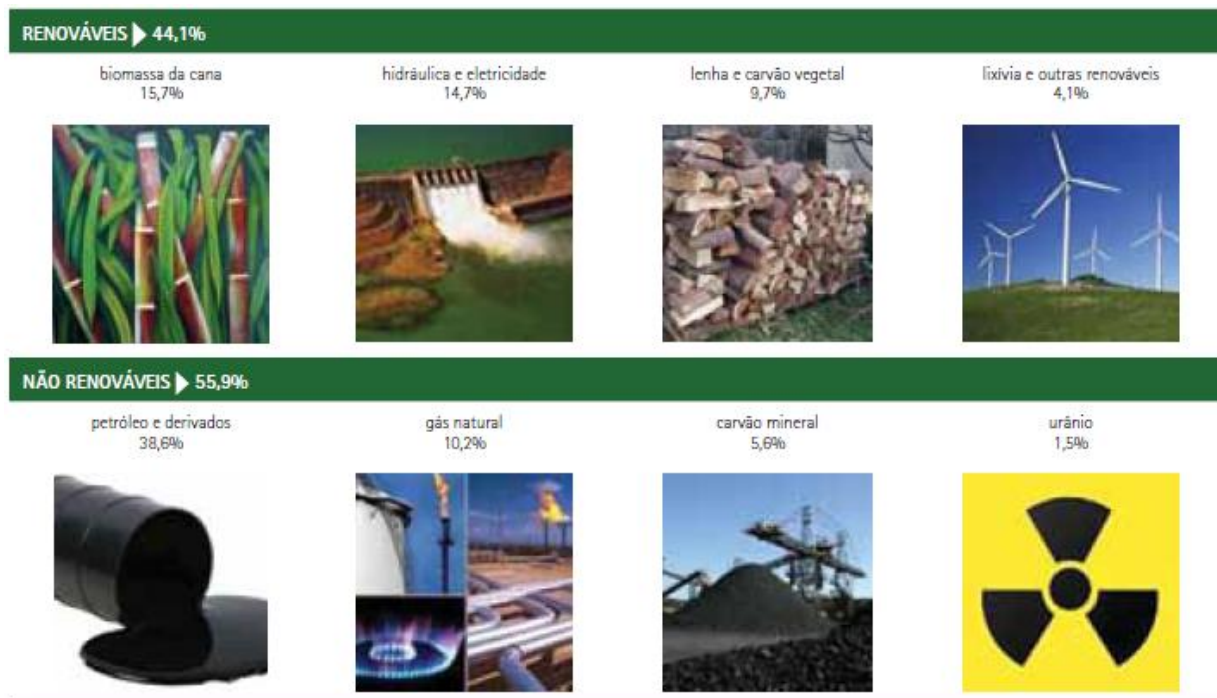


Figura 6 – Repartição da oferta interna de energia. Fonte: MME (2011).

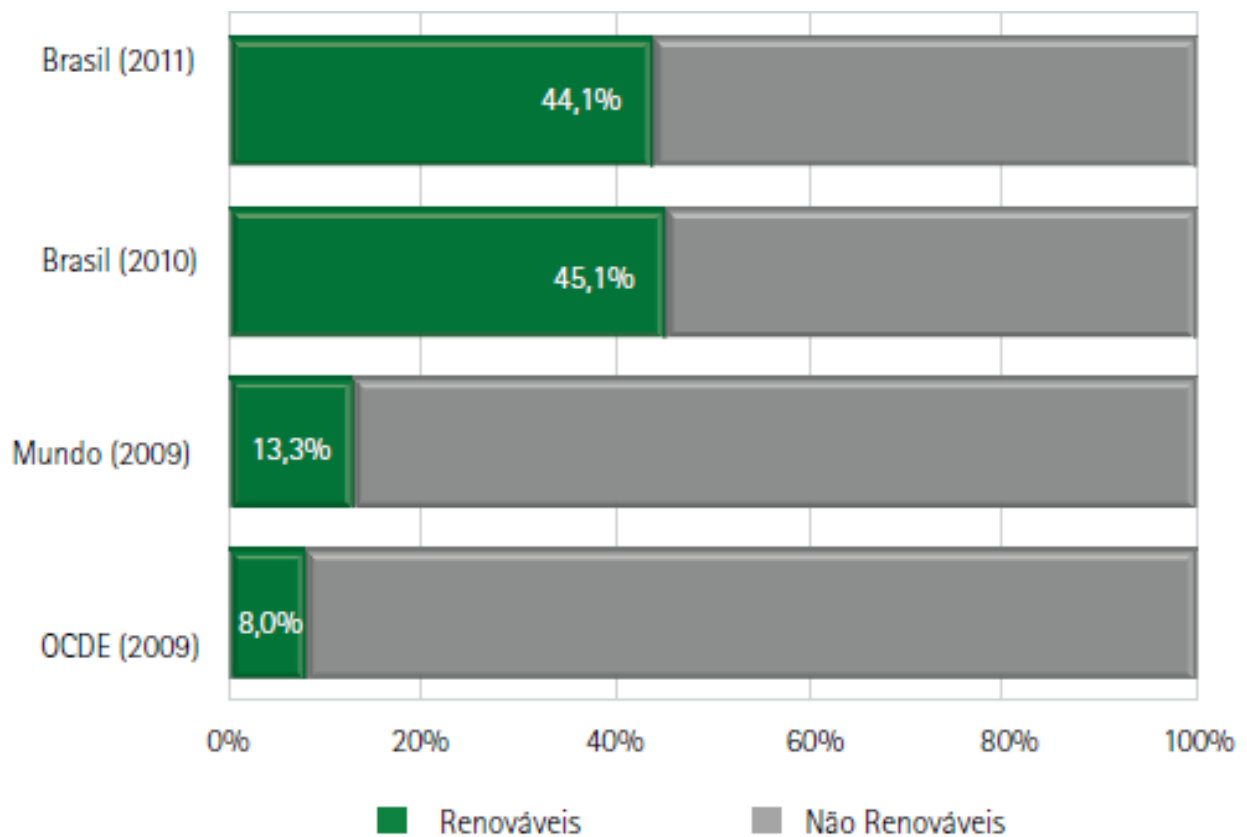


Figura 7 – Comparativo da participação de fontes renováveis de energia. Fonte: MME, (2012).

Dentre estas fontes renováveis, podemos destacar o biodiesel que no Brasil, pela Lei 11.097 (13 de Janeiro de 2005) temos a obrigatoriedade de sua adição ao diesel de petróleo. De 2005 a 2007, a adição de 2% de biodiesel ao diesel fóssil era facultativa, evoluindo para ser obrigatória, no mesmo percentual(2%), de 2008 a 2012. A previsão inicial era que este percentual subiria para 5% a partir de 2013. Em 2008, foi lançada a mistura de diesel com 2% de biodiesel, o chamado B2. Em julho de 2009, o País adotou o B4 (diesel com 4% de biodiesel) e, em janeiro de 2010, entrou no mercado o B5 (diesel com 5% de biodiesel). Com essas medidas, o Governo Federal adiantou a meta do ano de 2013 em três anos, o que aumentou a demanda do mercado para a produção de biodiesel, conforme demonstrado na Figura 8 (ANP, 2012).



Figura 8 – Evolução da demanda de biodiesel no Brasil. Fonte: ANP (2012)

Até o mês de Novembro de 2012 existiam 65 plantas produtoras de biodiesel(Figura 9) autorizadas pela ANP para operação no País, com uma capacidade total autorizada de produção de 20.068,76 m³/dia.Destas 65 unidades, 62 possuemainda a autorização para comercialização do biodiesel produzido, o que corresponde a 19.020,04 m³/dia.Há ainda 10 novas plantas de biodiesel autorizadas para construção e 10 plantas debiodiesel autorizadas para ampliação de capacidade. Com a finalização das obras eposterior Autorização para Operação, a capacidade total autorizadapoderá ser aumentada em até 4.862 m³/dia. (NEVES, 2012)

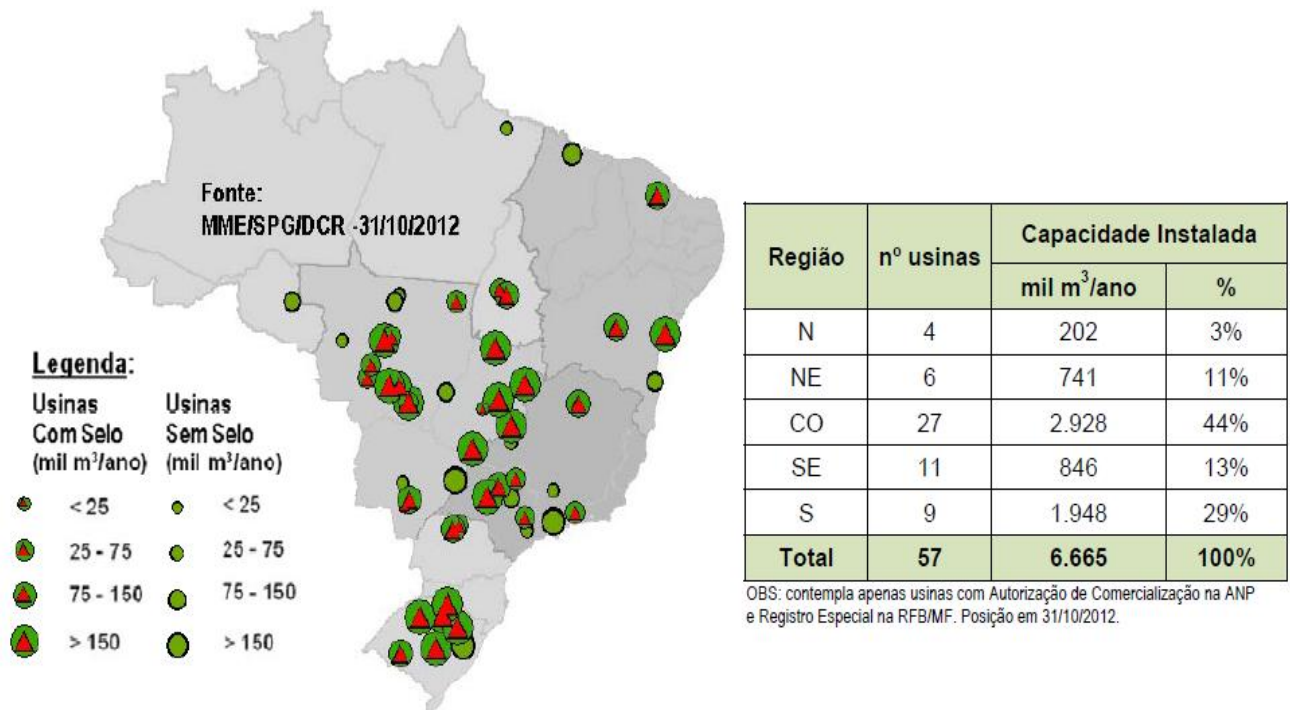


Figura 9 – Localização das unidades produtoras de biodiesel. Fonte: Boletim Mensal de Combustíveis Renováveis-MME, (2012).

A capacidade instalada no mês de outubro de 2012, foi de 6.665.000 m³/ano(555.000 m³/mês), como é possível observar na Figura 10. Dessa capacidade, 81% são referentes às empresas detentoras do Selo Combustível Social. O número de unidades detentoras do Selo Combustível Social em outubro foi de 38.

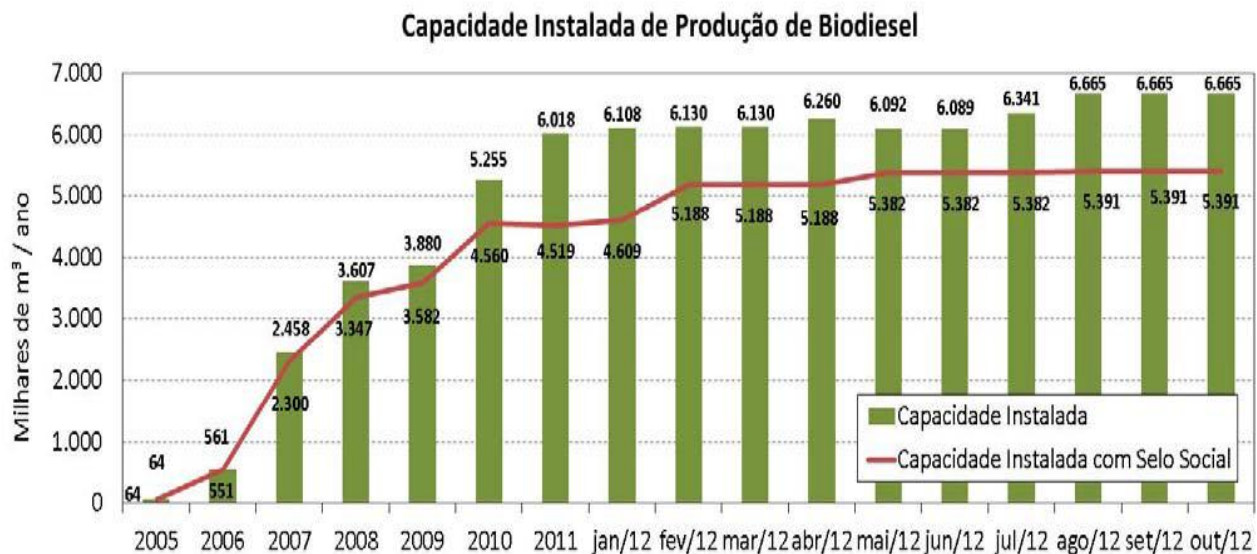


Figura 10 – Capacidade instalada para produção nacional de biodiesel. Fonte: MME,(2012).

2.3.1 Vantagens do Biodiesel no Brasil

As vantagens da utilização de biodiesel no Brasil podem ser separadas em quatro categorias: Vantagens Estratégicas, Econômicas e Sociais, Ambientais e Energéticas e Vantagens Tecnológicas.

Com relação às Vantagens Estratégicas, pode-se relacionar a capacidade que o Biodiesel apresenta de se mostrar como um sucedâneo do óleo diesel, principal combustível consumido pelo País. Tornando possível a substituição desse combustível fóssil (diesel) por um renovável (biodiesel). Além disso, merece destaque o fato do Biodiesel colaborar para a redução da dependência externa do Brasil em relação ao seu combustível de maior consumo. A utilização do biodiesel pode viabilizar a distribuição de óleo diesel em regiões isoladas que possam produzi-lo. Por último o biodiesel pode atuar fortalecendo o agronegócio nacional e promover o crescimento regional sustentado. (PENTEADO, 2005)

Como principais vantagens econômicas e sociais, verifica-se o fato do biodiesel ser uma opção de combustível renovável, e seu processo produtivo gera um número considerável de empregos em áreas rurais. O uso do biodiesel também colabora para a redução das emissões de poluentes, principalmente nas grandes cidades, representando significativa melhora para a saúde pública.

Pode-se listar como Vantagens Ambientais e Energéticas da utilização do biodiesel o ganho ambiental obtido, tanto no aspecto relacionado com a redução das emissões de poluentes, quando usado em motores à diesel, quanto a taxas de CO_2 emitido na queima e absorvido pela biosfera. Colaborando inclusive para a redução do efeito Estufa e diluição de contaminantes quando usado em mistura com o óleo diesel, como por exemplo, o teor de enxofre. (PENTEADO, 2005)

As Vantagens tecnológicas obtidas com o uso do biodiesel são a melhoria das características deste derivado de petróleo, como o aumento da lubrificidade (importante para o óleo diesel de baixo teor de enxofre), redução do teor de enxofre, e elevação do número de cetano.

2.4 ÁCIDOS GRAXOS NO BIODIESEL

Os óleos vegetais representam uma das mais importantes categorias de produtos extraídos das plantas. Cerca de dois terços são usados como produtos alimentícios, sendo elementos fundamentais na dieta humana. Os lipídios, as proteínas e os carboidratos, são fontes de energia, apresentando grande importância para a indústria, na produção de ácidos graxos, glicerina, lubrificantes, biodiesel, além de inúmeras outras aplicações.

Uma grande variedade de óleos vegetais pode ser utilizada para preparação do biodiesel, como por exemplo, os óleos de soja, algodão, girassol, palma, amêndoa, babaçu, mamona e pinhão manso. Um dos fatores que influencia diretamente nas propriedades do biodiesel é a composição diversificada de seus ácidos graxos (REDA, 2007).

A Tabela 5 apresenta a diversidade de ácidos graxos que podem compor um triacilglicerol e suas respectivas estruturas.

Tabela 5 – Ácidos Graxos que compõem os Triacilgliceróis

Ácido Graxo	Símbolo	Estrutura
Butírico	C4:0	$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_2 - \text{COOH}$
Capróico	C6:0	$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_4 - \text{COOH}$
Caprílico	C8:0	$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_6 - \text{COOH}$
Cáprico	C10:0	$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_8 - \text{COOH}$
Láurico	C12:0	$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{10} - \text{COOH}$
Mirístico	C14:0	$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{12} - \text{COOH}$
Palmítico	C16:0	$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{14} - \text{COOH}$
Palmitoléico	C16:1	$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_5 - \text{HC}=\text{CH} - (\text{CH}_2)_7 - \text{COOH}$
Margárico	C17:0	$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_5 - \text{COOH}$
Esteárico	C18:0	$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{16} - \text{COOH}$
Oleico	C18:1	$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_7 - \text{HC}=\text{CH} - (\text{CH}_2)_7 - \text{COOH}$
Ricinoleico	C18:1	$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_7 - \text{HC}=\text{CH} - (\text{CH}_2)_6 - \text{COHCOOH}$
Linoleico	C18:2	$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_3 - (\text{CH}_2 - \text{HC}=\text{CH})_2 - (\text{CH}_2)_7 - \text{COOH}$
Linolênico	C18:3	$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2 - \text{HC}=\text{CH})_3 - (\text{CH}_2)_7 - \text{COOH}$
Araquídico	C20:0	$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{18} - \text{COOH}$
Eicosenóico	C20:1	$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_7 - \text{HC}=\text{CH} - (\text{CH}_2)_9 - \text{COOH}$
Araquidônico	C20:4	$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_3 - (\text{CH}_2 - \text{HC}=\text{CH})_4 - (\text{CH}_2)_3 - \text{COOH}$
Behênico	C22:0	$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{20} - \text{COOH}$
Erúcico	C22:1	$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_7 - \text{HC}=\text{CH} - (\text{CH}_2)_{11} - \text{COOH}$
Lignocérico	C24:0	$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{22} - \text{COOH}$
		$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_7 - \text{HC}=\text{CH} - (\text{CH}_2)_{13} - \text{COOH}$
Nervônico	C24:1	$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{24} - \text{COOH}$

Fonte: Adaptado de MOTHÉ (2008) e MOURA *et al*(2006)

2.5 MATÉRIAS-PRIMAS

Pode-se dividir as matérias-primas usadas para a produção de biodiesel em 4 categorias de acordo com suas origens. Suas cadeias produtivas são mostradas na Figura 11.

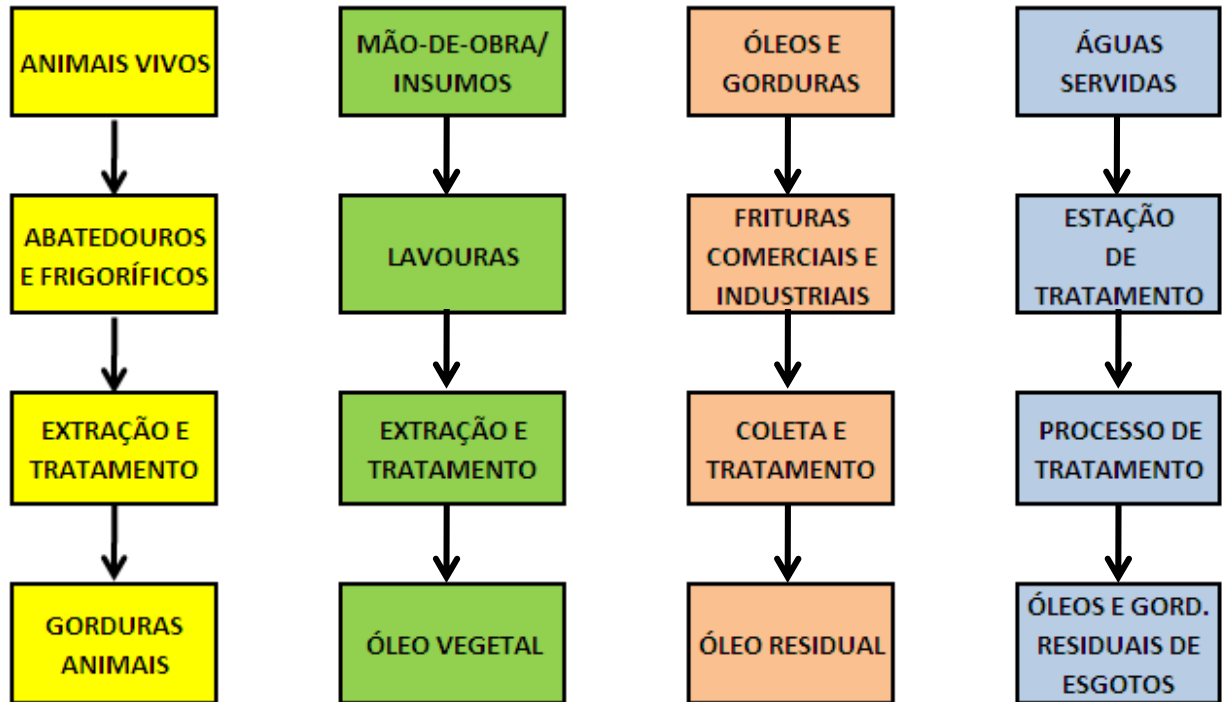


Figura 11 – matérias-primas para a produção de biodiesel. Fonte: COSTA e OLIVEIRA, (2006)

O Brasil possui grandes vantagens agrônomas, por se situar em uma região tropical, com altas taxas de luminosidade e temperaturas médias anuais. Tudo isso associado à disponibilidade hídrica e regularidade de chuvas, o capacita como o país com maior potencial para produção de biodiesel com o uso de oleaginosas como matéria-prima, entre as principais podemos citar soja, girassol, mamona, dendê, babaçu, macaúba, algodão, oiticica, amendoim, entre outros. (Ferrari *et al.*, 2005)

Fator importante para a utilização da soja, a cultura mais produzida no Brasil, é o valor de seus subprodutos, pois esta é uma das oleaginosas que menos produz óleo por hectare. O quilo do farelo de soja, por exemplo, é mais caro que o próprio grão de soja. O mesmo pode-se dizer das proteínas que podem ser extraídas deste óleo, que têm um alto valor no mercado. O resultado disso é que o óleo de soja, apesar de ter pequena produtividade por hectare, é produzido com um baixo custo, tornando-se o subproduto do farelo e das proteínas, o que acarreta, nesse caso, uma inversão de valores. Fato semelhante ocorre com o algodão, que tem a pluma como seu produto de valor, sendo o caroço, parte que produz o óleo, atualmente até considerado um passivo

ambiental por não ter aplicação suficiente para o volume produzido, fato que o coloca como uma ótima alternativa.

Na Europa, podemos listar a colza (canola), como a oleaginosa mais cultivada, por atuar na fixação natural do nitrogênio no solo e adaptar-se muito bem ao clima predominante em boa parte das regiões, sendo uma ótima opção para o Sul do Brasil, que apresenta características similares.

No caso de outras matérias-primas para a produção de biodiesel, existem gorduras de animais como o sebo bovino, os óleos de peixes, a banha de porco, entre outras matérias graxas de origem animal.

Os óleos de frituras apresentam um grande potencial de oferta. Tais produtos podem ter origem em diversas indústrias ligadas à produção de alimentos, em bares e restaurantes, lanchonetes, *fast-foods* e em residências.

Gorduras provenientes de esgotos sanitários, que apresentam média diária de produção por pessoa de cerca de 200 L, dos quais 160 gramas correspondem a sólidos flutuantes (escuma), onde cerca de 10% é gordura, também pode ser utilizada como matéria-prima para a produção de biodiesel.

Abaixo na Tabela 6, segue a lista das principais características das matérias-primas utilizadas para a produção de biodiesel.

Tabela 6 – Características das Matérias-primas usadas para a produção de biodiesel

Tipo	Matéria-prima	Produção anual	
		de óleo	Característica
Cultivável	Soja	500 a 600 kg/Ha	Cultura temporária mecanizada Cultura temporária
	Girassol	ND	
	Colza	350 a 400 kg/Ha	Cultura temporária, muito usada na Europa Cultura bem adaptada às condições do semi-árido
	Mamona	ND	Cultura permanente, necessita de cerca de 5 anos para início da extração do óleo
	Dendê	5000 kg/ha	No Brasil existem cerca de 17 milhões de hectares destinados ao plantio
Extrativismo	Babaçu	240 kg/ha	Geração próxima de grandes centros urbanos
	Óleo de Fritura	30.000 ton	Proveniente de frigoríficos e matadouros
	Gordura animal	ND	Proveniente de Estações de Tratamento de esgotos e efluentes
Residuais	Gordura de esgotos	ND	

Fonte: Parente (2003)

Segundo Parente(2003), além dos óleos e gorduras virgens, também podemos ter o uso de óleos e gorduras residuais, resultantes de processamentos industriais, comerciais e domésticos como possíveis matérias-primas para a produção do biodiesel, sendo que as mesmas podem ter como possíveis fontes:

- As lanchonetes e as cozinha industriais, comerciais e domésticas, onde é realizada a fritura de alimentos;
- As indústrias nas quais se processam frituras de produtos alimentícios, como amêndoas, tubérculos, salgadinhos e várias outras modalidades de petiscos;
- Os esgotos municipais onde a nata sobrenadante é rica em matéria graxa, que torna possível a extração de óleos e gorduras;
- Águas residuais de processos de algumas indústrias alimentícias, como as indústrias de pescados, de couro, etc.

Na Tabela 7, temos os principais tipos de óleos e gorduras residuais e sua disponibilidade/custo para a produção de biodiesel:

Tabela 7 - Análise dos tipos de óleos e gorduras residuais

ÓLEO/GORDURA RESIDUAL	QUALIDADE	VOLUME	PREPARO
FRITURA COMERCIAL	BOA	MUITO ALTO	ADEQUADO
FRITURA RESIDENCIAL	MUITO BOA	BAIXO	MUITO ADEQUADO
FRITURA INDUSTRIAL	BOA	MUITO ALTO	ADEQUADO
MATADOUROS	BAIXA	MUITO ALTO	COMPLEXO
TRATAMENTO DE ESGOTOS	MUITO BAIXA	ALTO	MUITO COMPLEXO

Fonte: Adaptado de BEJAN(2010)

Conforme descrito na Figura 12, segundo dados da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) de novembro de 2012, no Brasil a soja é a principal matéria-prima utilizada para a produção de biodiesel no Brasil é o óleo de soja, que contribui com 72,74% da produção; em segundo lugar está a gordura bovina com 17,05%, em terceiro o óleo de algodão com 6,57% e o restante é composto por outros materiais graxos(2,33%), óleo de fritura usado (0,71%), gordura de porco (0,46%), gordura de frango (0,07%) e óleo de canola (0,07%).

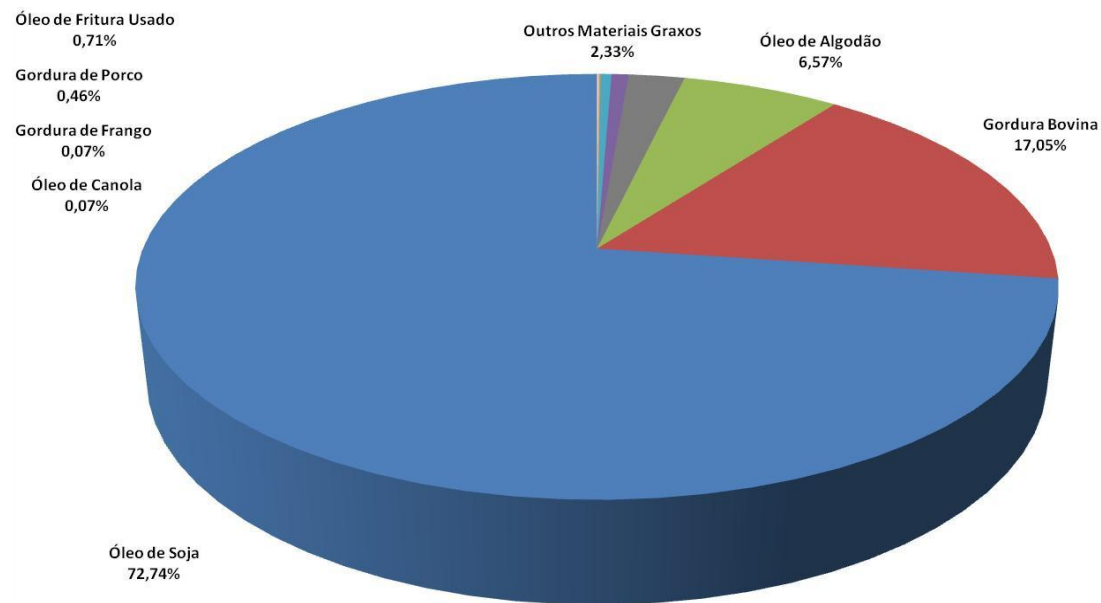


Figura 12 - Principais Matérias-Primas Empregadas na Produção de Biodiesel no Brasil.

Fonte: MME (2012).

2.6 PRODUÇÃO DO BIODIESEL A PARTIR DO ÓLEO DE FRITURA

Os óleos vegetais são consumidos em larga escala em todos os ramos da sociedade para a preparação de alimentos nos domicílios, estabelecimentos industriais e comerciais. A fritura vem contribuindo de forma indiscutível para o aumento do consumo destes óleos e gorduras, pois trata-se de um processo de cocção de alimentos de grande palatabilidade, gerando alimentos mais agradáveis sensorialmente e pela facilidade de manipulação e preparo desses alimentos (MENDONÇA *et al.*, 2008).

Segundo dados da Associação Brasileira das Indústrias de Óleo Vegetal (ABIOVE), o Brasil produz cerca de 5 bilhões de litros de óleo por ano, dos quais, cerca de 2,4 bilhões se destinam para fins alimentícios. Fato interessante é que de todo o óleo produzido, apenas 2,5 a 3,5% do óleo comestível descartado é reciclado. (COSTA, 2011)

Castellanelli *et al.* (2007), relata que os resíduos produzidos pelo uso do óleo de cozinha, devido à falta de informação da população, acabam sendo despejados diretamente nas águas, como em rios e riachos ou simplesmente em pias e vasos sanitários, indo parar nos sistemas de esgoto causando danos no entupimento das tubulações e o encarecimento dos processos das estações de tratamento, além de acarretar na poluição do meio aquático. Além disso, a baixa solubilidade dos óleos vegetais na água dificulta à sua degradação em unidades de tratamento de efluentes baseadas em processos biológicos, além de prejudicarem o funcionamento dos ecossistemas aquáticos presentes em mananciais utilizados no abastecimento da população, pois, diminui a área de contato entre a superfície da água e o ar atmosférico impedindo a transferência do oxigênio da atmosfera para a água e, os óleos e graxas em seu processo de decomposição, reduzem o oxigênio dissolvido elevando a demanda bioquímica de oxigênio (DBO) (DABDOUB, 2006).

No atual contexto de Sustentabilidade pregado no mundo todo, este óleo de cozinha usado poderia ser reaproveitado, ou seja, o que é um resíduo que gera impactos ambientais direta ou indiretamente, poderia servir como matéria-prima para a fabricação de diversos produtos, tais como biodiesel, tintas, óleos para engrenagens, sabão, detergentes, entre outros. Dessa forma, o ciclo reverso do produto pode trazer vantagens competitivas e evitar a degradação ambiental e problemas no sistema de tratamento de água e esgotos. A reciclagem vem se mostrando cada vez mais

necessária e vantajosa no setor empresarial nos dias de hoje, não só por razões ambientais, mas, sobretudo questões econômicas começam a despertar o interesse dos empresários, que começam a lucrar cada vez mais com a reutilização, redução e reciclagem de materiais.

Hoje, no Brasil, uma parcela do óleo vegetal de fritura proveniente do consumo humano é direcionada para a fabricação de sabões, e em menor volume, à produção de biodiesel. Um levantamento da oferta de óleos residuais de frituras, suscetíveis de serem coletados, revelou um potencial de oferta no país de cerca de 30 mil toneladas por ano (NETO *et al.*, 2000). Em Pernambuco segundo dados do IBGE, o consumo de óleo comestível se aproxima de 3 bilhões litros/mês. Este consumo ocorre distribuído em 1.968.761 residências e 17.047 estabelecimentos comerciais, como restaurantes, lanchonetes, e churrascarias. A coleta de óleos de fritura em regiões metropolitanas geraria matéria-prima para a produção de biodiesel com inclusão social. Essas pessoas inclusas passariam a fazer parte do processo de integração social e o óleo descartado deixaria de poluir ambientes aquáticos e terrestres. (TRENBERTH, 2007).

O uso do óleo residual de fritura como matéria-prima para produção de biodiesel vem obtendo maior destaque e surge não como um substituto de qualquer oleaginosa, mas parte do princípio de dar um melhor destino para algo que seria equivocadamente descartado na natureza e ainda produzir um combustível mais ambientalmente correto. (ZAHER *et al.*, 2003; FELIZARDO *et al.*, 2006). Podemos listar como vantagens de sua utilização:

- a) O processo de produção do biodiesel não necessita da etapa de extração do óleo, reduzindo os custos do processo;
- b) Por se tratar de um resíduo, os custos com matéria-prima são reduzidos;
- c) Favorece a redução da poluição do solo e do lençol freático com o descarte adequado deste resíduo.

Porém, algumas considerações precisam ser feitas, a primeira é que o estado de oxidação e rancidez do óleo é um fator que pode limitar a utilização dos óleos de fritura como matéria-prima para a reação de transesterificação alcalina. A oxidação, é acelerada pela alta temperatura utilizada nos processos de fritura, e é a principal responsável pela modificação das características físico-químicas do óleo. Segundo Araújo (2008), após a fritura o óleo fica mais escuro, viscoso, com acidez elevada

desenvolve odor desagradável. Desta forma, uma etapa de caracterização físico-química do óleo de fritura é indispensável, pois a composição em ácidosgraxos, o teor de umidade e o índice de acidez darão uma avaliação preliminar da qualidade do mesmo. Além disso, devemos observar questões relacionadas com a presença de umidade e de impurezas, pois, como no Brasil não temos normas que especifiquem o tempo de uso dos óleos em processos de fritura, a qualidade destes materiais varia, de acordo com os critérios dos usuários, gerando uma heterogeneidade dos óleos coletados. Por isso, pode-se ter um custo de produção adicional devido à necessidade de etapas de purificação e padronização da matéria-prima. Porém estes entraves não estão relacionados exclusivamente ao óleo residual de fritura, mas sim a diversas outras matérias-primas empregadas no processo. (RAMOS, 2006).

Segundo Fernandes *et al.*(2008), para que a produção de biodiesel através de óleos residuais de fritura seja adotada, é necessária a união de atividades econômicas com o pensamento voltado para a melhoria do meio ambiente e bem-estar da sociedade, pois, estas vantagens sociais unem-se às ambientais e econômicas, uma vez que a gestão ambiental além de combater os impactos ambientais decorrentes do descarte incorreto de óleos residuais de fritura, contribui para o incremento salarial de famílias de baixa renda nas etapas de coleta do óleo. Isto sem falar de outros reflexos sócio-econômicos, como por exemplo, o fato de que mais de 70% da produção de biodiesel provem do óleo da soja e esta oleaginosa, por estar relacionada com a alimentação, torna susceptível o encarecimento de produtos alimentícios pertencentes a sua cadeia produtiva, por consequência de especulações (SANTOS, 2010).

Analisando os relatórios mensais divulgados pela ANP sobre a produção nacional de biodiesel, podemos observar uma evolução no uso de óleos de fritura como matéria-prima. Em outubro de 2010, ele representava 0,2% da produção nacional de biodiesel, conforme pode-se observar na figura 13.

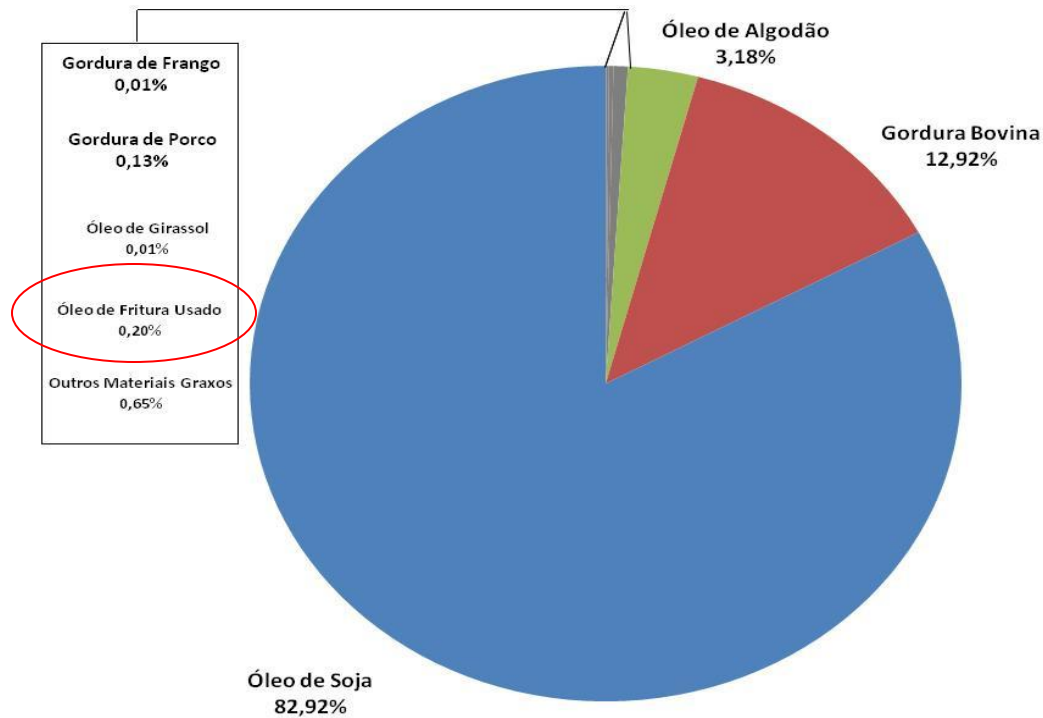


Figura 13 - Principais Matérias-Primas Empregadas na Produção de Biodiesel no Brasil em 2010. Fonte: MME (2010)

Ao analisar o relatório do mês de Outubro de 2012, nota-se que o óleo de fritura já é responsável 0,71% da produção de biodiesel no Brasil (Figura 14). Tendo um aumento em 2 anos de cerca de 300% na sua participação e já se posicionando como 5º Lugar nas matérias-primas usadas para a produção de biodiesel, ficando atrás de óleo de soja, gordura bovina, óleo de algodão e outros matérias graxos. Ressaltando que a idéia inicial não era a de obter um substituto para as oleaginosas, mas sim, dar um direcionamento adequado para um resíduo que provocaria impactos negativos no meio ambiente.

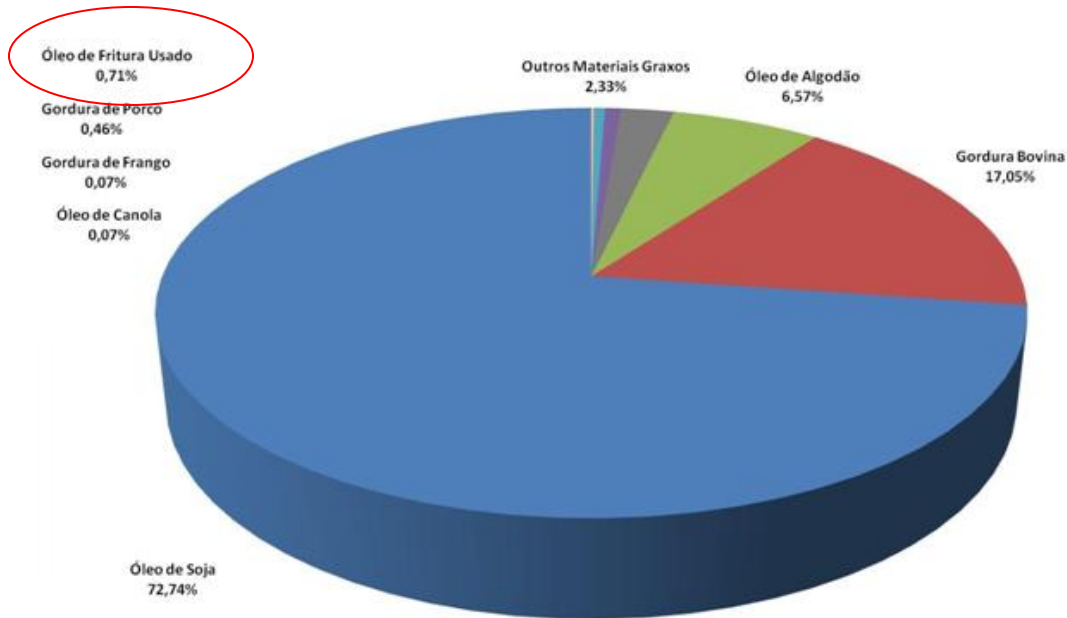


Figura 14 - Principais Matérias-Primas Empregadas na Produção de Biodiesel no Brasil.

Fonte: MME (2012)

No mesmo relatório, pode-se analisar a participação do óleo de fritura na produção de biodiesel por região do Brasil (Figuras 15a, b, c, d e e), onde pode-se verificar que este insumo já aparece com destaque em 4 das 5 regiões. Fato importante é o do mesmo ser responsável por quase 3% da produção de biodiesel na região Sudeste e quase 1% da região Sul, o que mostra que esta matriz já está bem consolidada nas unidades produtoras nacionais.

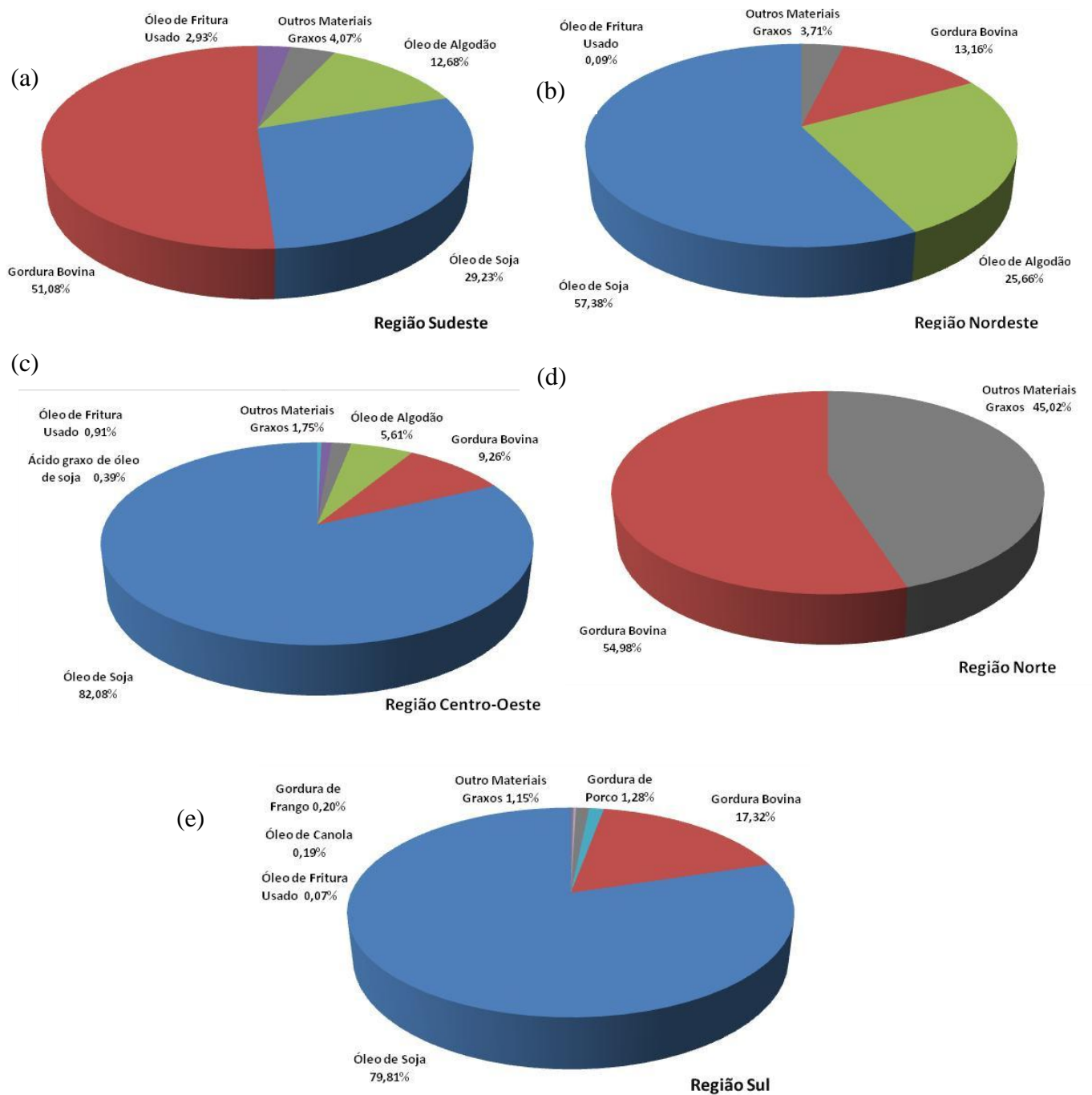


Figura 15(a, b, c, d e e) – Participação das matérias-primas na produção de biodiesel por regiões. Fonte MME (2012).

2.7 PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Para a produção de biodiesel a reação de transesterificação é preferida frente às reações de esterificação (onde a matéria-prima é um ácido graxo livre) principalmente devido a maior disponibilidade de triacilglicerídeos. Conforme Lima(2004), a transesterificação pode ser descrita como uma reação que ocorre entre um lipídeo e um álcool, que forma ésteres e um subproduto, o glicerol/glicerina(Figura 16) . Como essa reação é reversível, é necessário um excesso de álcool para forçar o equilíbrio para o lado do produto desejado. Deve-se fazer uso de um catalisador (básico, ácido ou enzimático) para acelerar a reação. Somente álcoois simples, como metanol, etanol, propanol, butanol e amil-álcool, podem ser utilizados na transesterificação. O metanol é o mais utilizado por razões de natureza física e química(cadeia curta e polaridade) e preço. Porém existem muitas pesquisas para o uso do etanol, pois mesmo é renovável e muito menos tóxico.

Estequiometricamente a reação requer 3 mols de álcool e 1 mol de triacilglicerídeo para formar 3 mols de ésteres de ácidos graxos e 1 mol de glicerina. O processo global corresponde a uma seqüência de três reações consecutivas e reversíveis, onde diacilgliceróis e monoacilgliceróis são produtos intermediários. A reação de transesterificação pode ser catalisada por espécies ácidas ou básicas, em processo homogêneo ou heterogêneo. Os catalisadores mais utilizados são NaOH e KOH (e os alcóxidos correspondentes), devido principalmente a seu baixo custo e alta reatividade. Por outro lado, o emprego da transesterificação alcalina induz a produção de sabões, ainda que em pequenas quantidades, e a ação emulsificante destes compostos dificulta a recuperação eficiente do biodiesel a partir do meio de reação.

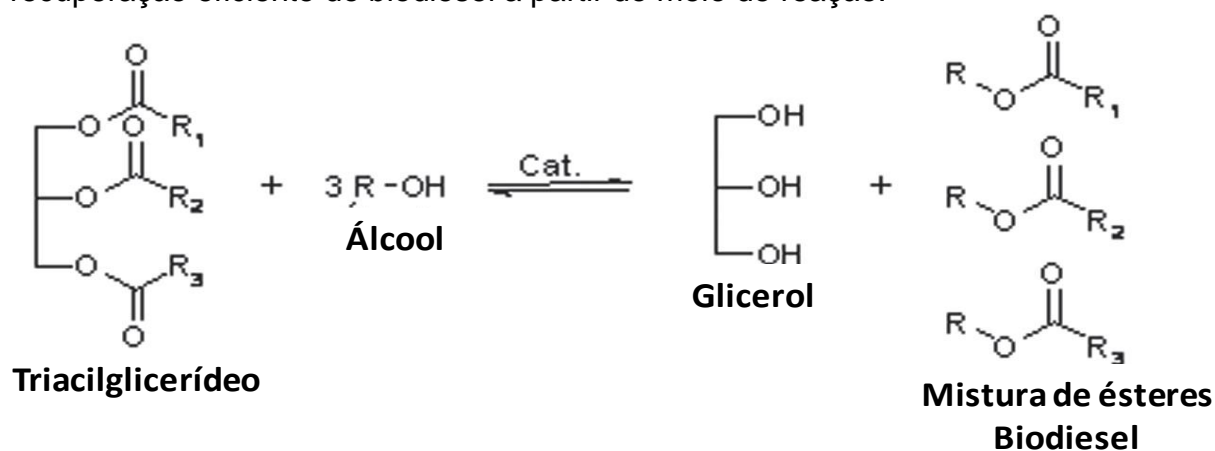


Figura 16 – Reação de Transesterificação

2.7.1 O Mecanismo da Transesterificação

Triacilgliceróis são ésteres de ácidos graxos, cuja reação característica é a substituição nucleofílica. A transesterificação é um exemplo típico no qual um éster se transforma em outro pela substituição do grupo alcoila. O processo de obtenção do biodiesel com catálise alcalina é uma transesterificação na qual os ésteres são triacilgliceróis e o nucleófilo é um alcóxido. Nesta reação, as principais etapas são as seguintes:

Na primeira etapa, mostrada na Figura 17, há a formação da primeira molécula de um monoéster e um possível subproduto, um diacilglicerol. Na segunda, forma-se uma segunda molécula de monoéster e uma molécula de outro possível subproduto, um monoacilglicerol. Na terceira etapa, forma-se a terceira molécula de monoéster e uma molécula de glicerol (coproduto). (SCHULER, 2010).

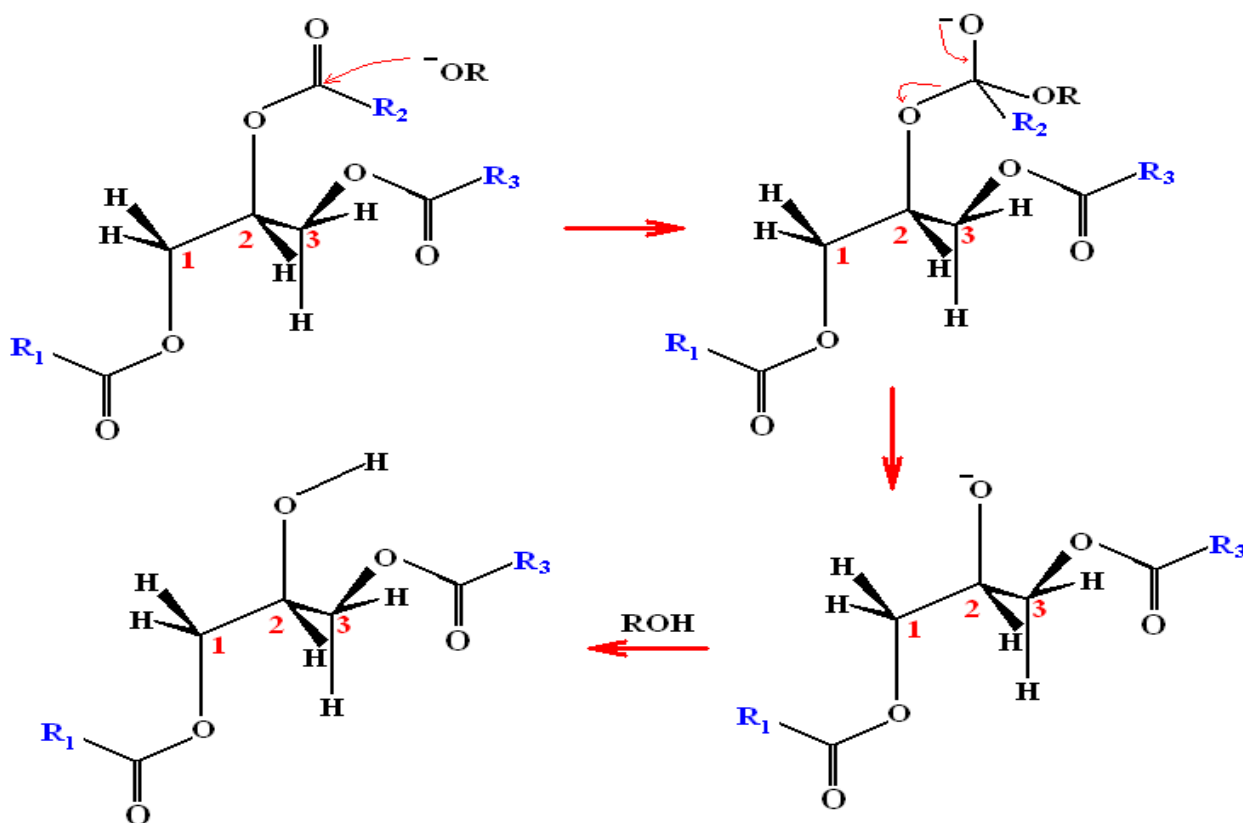


Figura 17 – Reações envolvidas na reação de transesterificação de triacilgliceróis.
Fonte: Schuler (2010).

2.7.2 Aspectos que Influenciam a Reação de Transesterificação

Embora seja reversível, o equilíbrio geralmente tende a favorecer a formação do éster. A reação acontece essencialmente por mistura de reagentes, porém, o deslocamento do equilíbrio da reação de transesterificação pode ser influenciado por uma série de aspectos que podem atuar isoladamente ou em conjunto (MA *et al.*, 1999). Com o objetivo de obter maior conhecimento sobre o processo de transesterificação de triacilgliceróis com álcool metílico, diversos pesquisadores, dentre os quais podemos listar KNOTHE *et al.*, 2006; DUARTE *et al.*, 2008; PEREIRA *et al.*, 2008; LOPES e CRUZ, 2004; PEREIRA, 2007; MARIN *et al.*, 2008; MORANDIM *et al.*, 2008; SIQUEIRA CAMPOS *et al.*, 2008, relacionaram como fatores que influenciam a reação de transesterificação as seguintes variáveis: Razão molar álcool:óleo, Concentração do catalisador, Tipo de catalisador, Tempo de reação, Velocidade de agitação, Temperatura do sistema, Teor de ácidos livres e Teor de água no sistema.(SCHULER, 2010)

Uma importante variável que afeta o rendimento de ésteres é a razão molar. Estequiometricamente, a reação de transesterificação de óleos vegetais exige 3 mols do agente transesterificante para cada mol de triacilglicerol, de onde se formam 3 mols de éster e 1 mol de glicerina. Apesar de estarem associadas ao tipo de catalisador utilizado, em geral, quanto maior o excesso de álcool, maiores serão as taxas de conversão e menor é o tempo de reação, devido ao aumento da superfície de contato entre o álcool e os triacilgliceróis (KUSDIANA *et al.*, 2001). Há um consenso de que a razão molar mais apropriada é 6:1, ou seja, um excesso de 100% do álcool. (Schuler, 2010)

Segundo Freedman *et al.*(1984) reações de transesterificação metílica catalisadas por álcali requerem razões molares álcool:óleo que variam entre 3,3:1 a 6:1, enquanto que em reações catalisadas por ácidos, a razão molar pode chegar a valores como 30:1.

A composição química do álcool também interfere na reação de transesterificação, o processo ocorre preferencialmente com álcoois de baixo peso molecular ou constituídos por cadeias alquílicas menores (FREEDMAN *et al.*, 1986), tais como metanol e etanol. A tecnologia convencional de produção de biodiesel por via metílica está consolidada em

virtude das características físico-químicas do metanol, como cadeia curta e polaridade, e pela menor dificuldade na separação das fases do produto da reação de transesterificação (LIMA *et al.*, 2004, FERRARI *et al.*, 2005). Contudo, vêm sendo desenvolvidas várias pesquisas para a produção de biodiesel empregando o etanol como agente transesterificante, em virtude, principalmente, das suas vantagens ambientais, pois, ao contrário do metanol, o etanol é derivado da biomassa e é biodegradável (SCHUCHARDT *et al.*, 1998).

Fator importante a ser considerado é a disponibilidade do catalisador utilizado, assim como o preço que cada um é ofertado no mercado. Abaixo na Figura 18, é demonstrada a evolução nos preços do etanol e do metanol entre os anos de 2008 e 2012.

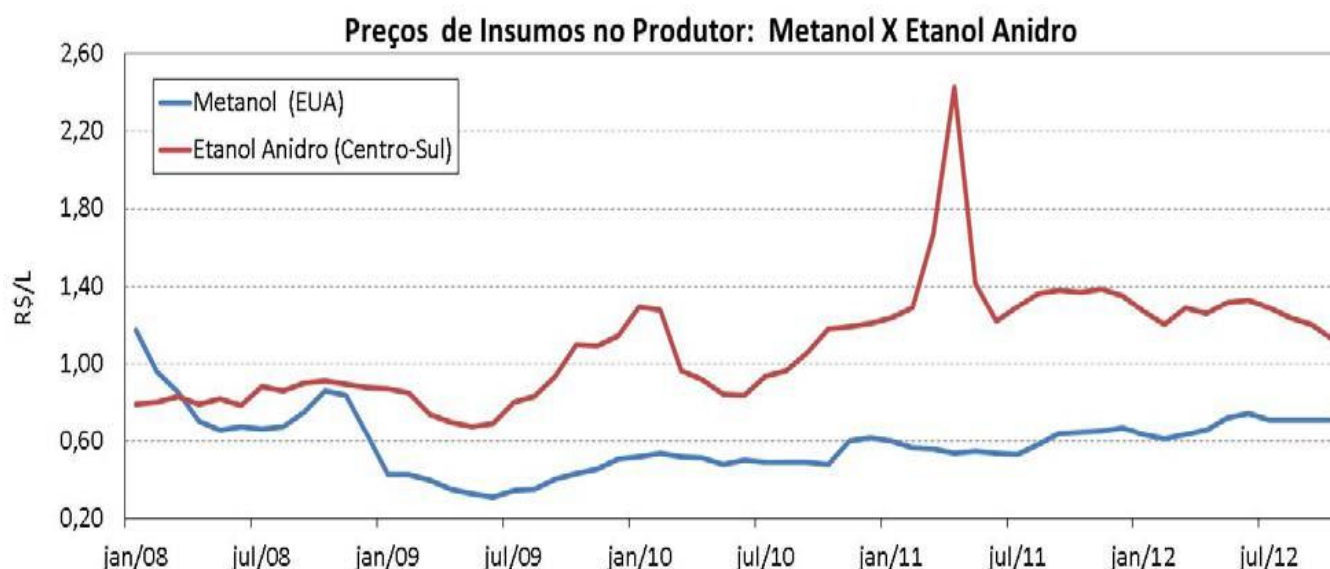


Figura 18: Evolução dos preços do metanol e etanol anidro. Fonte: MME (2012)

A taxa de conversão da reação de transesterificação aumenta com o tempo de reação. Freedman *et al.* (1984) verificaram que o aumento do tempo de reação fez com que a taxa de conversão em biodiesel aumentasse consideravelmente, alcançando valores de até 98%, sob relação molar metanol:óleo de 6:1, 0,5% do catalisador metóxido de sódio à 60°C, usando os óleos de soja e girassol como matéria-prima.

A temperatura é uma variável que possui uma considerável influência na velocidade e o rendimento da reação de transesterificação. Normalmente a reação é conduzida a baixas temperaturas, em torno de 40 a 70°C, tendo como limite superior a temperatura do ponto de ebulição do álcool utilizado à pressão atmosférica.

Esta variável, porém, apresenta algumas discordâncias: Alguns pesquisadores concluíram em seus estudos que um aumento na temperatura do sistema resulta também em um aumento rendimento da reação(KNOTHE *et al.*, 2006; DUARTE *et al.*, 2008; PEREIRA *et al.*, 2008), outros concluíram exatamente o contrário (LOPES & CRUZ, 2004; PEREIRA, 2007; MARIN *et al.*, 2008; MORANDIM *et al.*, 2008). Enquanto que alguns, como, SIQUEIRA e *et al.*(2008). Consideraram seus resultados não conclusivos em relação ao efeito da temperatura. (SCHULER, 2010)

A pureza dos reagentes é outro fator importante que afeta significativamente o rendimento da conversão de biodiesel. O meio reacional deve estar isento de água para evitar a ocorrência de reações de hidrólise dos triacilgliceróis e a formação de sabões que acabam consumindo o catalisador, levando a um aumento na viscosidade, formando emulsões e dificultando a separação da glicerina (SRIVASTAVA *et al.*, 2000).

A velocidade de agitação do sistema deve ser suficiente para permitir um perfeito contato entre os reagentes, aumentando dessa forma a velocidade de reação, favorecendo o deslocamento da mesma para o lado dos produtos.(FILHO,2010)

Dessa forma uma agitação vigorosa é um aspecto necessário para a obtenção de rendimentos maiores, uma vez que é necessária uma boa homogeneização da mistura álcool/óleo vegetal para que a transesterificação se proceda eficientemente. (GARCIA, 2006)

2.8. CINÉTICA DA TRANSESTERIFICAÇÃO

Nas Equações (1) a (3), são apresentados os passos reacionais existentes na transesterificação de óleos vegetais para obtenção do biodiesel (DIASAKOU *et al.*, 1998). Nessas reações, considera-se que a transesterificação é efetuada com o metanol, o etanol devendo seguir o mesmo procedimento (FREEDMAN *et al.*, 1986). No passo (1), o triacilglicerol (TAG) reage com o metanol (MetOH), já na forma de metóxido de sódio ($\text{MetOH} + \text{NaOH} \rightarrow \text{MetONa} + \text{H}_2\text{O}$), resultando na formação de uma molécula de diacilglicerol (DAG) e em uma molécula de metil éster (MetE). Em seguida, passo (2), o diacilglicerol formado reage com o metanol, levando à formação de monoacilglicerol (MAG) e mais metil éster. Finalizando, o monoacilglicerol é convertido no passo (3) à glicerina (GL) e a mais um metil éster.



Em que:

k1 = constante cinética direta da reação 1;

k2 = constante cinética inversa da reação 1;

k3 = constante cinética direta da reação 2;

k4 = constante cinética inversa da reação 2;

k5 = constante cinética direta da reação 3;

k6 = constante cinética inversa da reação 3.

O sistema reacional descrito anteriormente foi avaliado, do ponto de vista numérico, por meio do modelo desenvolvido por Nouredini e Zhu (1997).

2.8.1 Modelagem desenvolvida por Nouredini e Zhu (1997)

Nouredini e Zhu (1997) estudaram a cinética da transesterificação alcalina do óleo de soja com metanol catalisada por hidróxido de sódio a 2 % e consideraram, nas condições praticadas, que as reações são reversíveis, apresentando a cinética descrita nas Equações (4) a (8).

Nessas equações, as concentrações das espécies são representadas por uma letra “C_j”, sendo j = espécies.

$$\frac{dC_{Tg}}{dt} = -k_1 C_{Tg} C_{MeOH} + k_2 C_{Dg} C_{MetE} \quad (4)$$

$$\frac{dC_{Dg}}{dt} = k_1 C_{Tg} C_{MeOH} - k_2 C_{Dg} C_{MetE} - k_3 C_{Dg} C_{MetOH} + k_4 C_{Mg} C_{MetE} \quad (5)$$

$$\frac{dC_{Mg}}{dt} = k_3 C_{Dg} C_{MeOH} - k_4 C_{Mg} C_{MetE} - k_5 C_{Mg} C_{MeOH} + k_6 C_{Gl} C_{MetE} \quad (6)$$

$$\frac{dC_{MetE}}{dt} = k_1 C_{Tg} C_{EtOH} - k_2 C_{Dg} C_{MetE} + k_3 C_{Dg} C_{MetOH} - k_4 C_{Gl} C_{MetE} + k_5 C_{Mg} C_{MetE} - k_6 C_{Gl} C_{MetE} \quad (7)$$

$$\frac{dC_{Gl}}{dt} = k_5 C_{Mg} C_{MeOH} + k_6 C_{Gl} C_{MetE} \quad (8)$$

Para a simulação, utilizando as Equações (4) a (8), considerou-se que havia inicialmente somente a presença dos triglicerídeos e do metanol, não havendo ainda as participações dos compostos monoacilglicerol, diacilglicerol, metil ésteres e glicerina.

3. MATERIAIS E METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Neste capítulo serão descritas as diversas matérias-primas, equipamentos, e reagentes, que foram utilizados para o conhecimento da interferência dos parâmetros do processo de produção heterogênea de conversão de óleo de fritura em biodiesel e glicerol. Assim como os métodos experimentais empregados durante este estudo.

3.1 MATÉRIAS-PRIMAS

Neste trabalho foram utilizadas amostras de óleo utilizado em frituras adquiridas no comércio da Região Metropolitana de Recife/Pernambuco, coletadas no período de julho à dezembro de 2011.

3.2 REAGENTES

Para a realização de ensaios de caracterização das matérias-primas, produção do biodiesel e determinação dos rendimentos da reação, foram utilizados os seguintes reagentes:

- Ácido Sulfúrico P.A. marca F. Maia;
- Álcool Etílico anidro P.A. marca F. Maia;
- Álcool Metílico P.A. marca F. Maia;
- Cloreto de Sódio P.A. marca F. Maia;
- Cloreto de Amônio P.A. marca F. Maia;
- Éter Etílico P.A. marca F. Maia;
- Fenolftaleína P.A. marca F. Maia;
- Hidróxido de Sódio P.A. marca F. Maia;
- Sulfato de Sódio anidro P.A. marca F. Maia;
- Hexano P.A. marca F. Maia;
- Padrões cromatográficos dos seguintes ésteres metílicos de ácidos graxos existentes nas matérias-primas, marca Supelco: Miristato de metila, Palmitato de metila, Palmitoleato de metila, Estearato de metila, Oleato de metila, Linoleato de metila, Linolenato de metila, Heptadecanoato de metila e Ricinoleato de metila.

3.3 EQUIPAMENTOS

Para a realização de ensaios de caracterização das matérias-primas, produção do biodiesel e determinação dos rendimentos da reação, foram utilizados os seguintes equipamentos:

- Reator de vidro, com capacidade para 1 litro, dotado de camisa de aquecimento (circulação de fluido aquecido). Marca FGG.
- Agitador eletro-mecânico com controle de rotação marca Fisatom, modelo 713D.
- Cromatógrafo a gás modelo CG-Master, com detector de ionização por chama.
- Balança eletrônica ($s = 0,001$ g) Shimadzu, modelo Libror EB-330H.
- Chapa de aquecimento com agitação magnética Fisatom, Modelo 752A.

3.4 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Os métodos utilizados durante este estudo foram aplicados para as etapas de caracterização da amostra, determinação estatística do número ideal de repetições e para a produção do biodiesel. Os mesmos apresentam-se descritos nos capítulos abaixo.

3.4.1 Caracterização da Amostra:

Antes de realizar qualquer reação, é importante determinar as principais características da matéria-prima a ser utilizada nas análises. Tais resultados poderão nos dizer que tipo de tratamento primário será necessário para uma adequada reação de transesterificação, além de ser útil para os cálculos seguintes relacionados com a otimização experimental da reação.

3.4.1.1 Determinação dos Ácidos Graxos e Índice de Acidez

O índice de acidez é um indicador que está relacionado diretamente com a quantidade de ácidos graxos livres (AGL) presentes no óleo ou gordura, ele está associado com a quantidade de hidróxido de sódio ou potássio, em miligramas, necessários para neutralizar os ácidos graxos livres do material. (SILVA, 2008).

A acidez de um óleo também está associada ao grau de degradação da matéria-prima. (MORETTO; FETT, 1998)

Quando a quantidade de AGL for superior a 3%, a reação de transesterificação favorecerá a saponificação, além de promover a desativação do catalisador e a formação de moléculas durante a reação, ou seja, os ácidos graxos são convertidos em sabão, em vez de ésteres (biodiesel), o que dificulta a separação do glicerol e a purificação do biocombustível. (CANDEIA, 2008; CHRISTOFF, 2006).

Nesta etapa foi determinado o teor de ácidos graxos livres (AGL) na matéria-prima. O teor de ácidos graxos livres foi determinado a partir do índice de acidez, o qual foi determinado experimentalmente com emprego de uma adaptação da metodologia da empresa MeatResearch Corporation (1997).

O índice de acidez de um óleo vegetal (ou gordura animal) corresponde à quantidade (em miligramas) de base (KOH ou NaOH) necessária para neutralizar os ácidos graxos livres presentes em 1 g da amostra.

Procedimento

- a) Inicialmente foram pesados 2 g da amostra em balança com sensibilidade mínima de 0,001 g em erlenmeyer de 125 mL;
- b) Em seguida, adicionam-se 25 mL de uma solução éter etílico-álcool etílico (2:1) e 3 gotas de fenolftaleína;
- c) O material preparado foi titulado com NaOH (0,01 M) até o aparecimento de coloração rósea (a coloração deve persistir por no mínimo 30 segundos para que seja considerado o fim da titulação).

Para o cálculo do Índice de Acidez, foi utilizada a seguinte equação:

$$IA = \frac{40xVxN}{W} \quad (9)$$

Em que:

40: É a massa molecular do NaOH em gramas;

V: É o volume gasto de solução titulante (em mL),

N: É a normalidade (mol/L) da solução titulante e

W é a massa de amostra empregada no ensaio (g).

Para o cálculo do Percentual de Ácidos Graxos Livres (AGL) deve-se considerar que o mesmo é expresso em ácido oleico, cuja massa molecular é igual a 284. Considerando que 1 mol de ácido oleico reage com 1 mol de NaOH (ou KOH), pode ser calculada:

$$\text{Resolvendo, fica:} \quad m \text{ AGL} = 284. V.N / 1000 \quad (10)$$

De outra forma assim se apresenta:

$$\% \text{ AGL} = \frac{284}{W} \times \frac{VxN}{10} \quad (11)$$

$$\frac{\% \text{ AGL}}{IA} = \frac{284xWxVxN}{40xWxVxNx10}$$

simplificando tem-se:

$$\frac{\% \text{ AGL}}{IA} = \frac{284}{400} \quad (12)$$

Resolvendo, atinge-se a expressão:

$$\% \text{ AGL} = 0,7 \times IA \quad (13)$$

3.4.2 Determinação Estatística do número ideal de Amostras:

Nesta etapa foram produzidas 4 amostras de biodiesel para determinação estatística do número ideal de repetições necessárias para cada configuração das variáveis testadas.

3.4.2.1 Determinação da massa molar do óleo.

Inicialmente foram realizadas reações de transesterificação, utilizando-se o método analítico quantitativo desenvolvido por HARTMAN & LAGO, 1973

Procedimento:

- a) Foi preparado o reagente de transesterificação composto por uma mistura contendo 2g de cloreto de amônio (NH_4Cl), 60 mL de metanol (CH_3OH) e 3 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado por 15 minutos em refluxo.
- b) Pesou-se cerca de 0,5g da amostra do óleo;
- c) Foram adicionados 5 mL de uma solução de NaOH (0,5 N) em metanol, deixando-se refluxar durante 5 minutos. Adicionando-se em seguida na solução ainda quente, 15 mL do reagente de esterificação, prosseguindo o refluxo por mais 3 minutos.
- e) Após esfriar, a mistura foi transferida para um funil de separação, sendo adicionados 5 mL de hexano e 10 mL de água saturada com cloreto de sódio.
- f) Realizou-se uma vigorosa agitação por alguns segundos, deixando-se a mistura em repouso para separação completa das duas fases.
- g) Foi realizada a remoção da fase inferior e realizou-se a lavagem da fase superior com outra porção de 10 mL de água saturada com cloreto de sódio.
- h) Foi transferido o material para um recipiente âmbar.

i) Em seguida foi realizada a análise cromatográfica da amostra para determinar sua composição. Esta análise foi realizada em cromatografo a gás utilizando uma coluna cromatográfica de 30 metros, 0,25 mm e 0,5 mm de espessura de filme. A temperatura do injetor/vaporizador foi 240°C e a temperatura do detector (ionização de chama) foi 260°C, a temperatura da coluna de 130°C e o tempo de análise foi de 20 minutos. Para cálculo do teor ésteres foi empregado o método de normalização de área (% área).

j) Após a análise, as áreas obtidas de cada ácido graxo foram determinadas e inseridas na Tabela 8 para determinação da massa molar do óleo.

Tabela 8 – Planilha para cálculo da massa molar da matéria-prima óleo de fritura.

UFPE - Laboratório de Cromatografia Instrumental

Produção de Biodiesel

Cálculo da Massa Molecular (MM) da Matéria Prima (MP)

Lote: **Data de Recebimento:**

dia	mês	ano
10	12	2011

Origem:

cidade	UF
Recife - Ednaldo Santana	PE

Fornecedor:

Tipo:

Referências:

Elemento	n° atômico		
C:	12.011	MM glicerol	92.0944
H:	1.0079	Glicerol - 3H	89.0707
O:	15.9994	OH	17.0073

b) Para análise:

Ácido	Fórmula	Carbonos	Hidrogênios	MM _{ácido}	MM _{TAG}	Área	Normaliz.	MM _{mp}
C6:0	C ₈ H ₁₂ O ₂	6	12	116.1596	386.5276	0.00	0.00	0.0000
C8:0	C ₈ H ₁₆ O ₂	8	16	144.2132	470.6884	0.00	0.00	0.0000
C10:0	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	10	20	172.2668	554.8492	0.00	0.00	0.0000
C12:0	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	12	24	200.3204	639.01	0.00	0.00	0.0000
C14:0	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	14	28	228.374	723.1708	0.00	0.00	0.0000
C16:0	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	16	32	256.4276	807.3316	14.22	14.22	114.8026
C16:1	C ₁₆ H ₃₀ O ₂	16	30	254.4118	801.2842	0.00	0.00	0.0000
C18:0	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	18	36	284.4812	891.4924	2.98	2.98	26.5665
C18:1	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	18	34	282.4654	885.445	28.37	28.37	251.2007
C18:2	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	18	32	280.4496	879.3976	50.14	50.14	440.9300
C18:3	C ₁₈ H ₃₀ O ₂	18	30	278.4338	873.3502	4.29	4.29	37.4667
TOTAIS:						100.00	100.00	870.9665

Obs.: A Normalização de Área determina a **Composição Centesimal** .

MM do óleo: g/mol

Nesta tabela tem-se as seguintes informações:

- Ácido: símbolo utilizado para identificar o ácido;
- Fórmula: fórmula molar do ácido correspondente;
- Número de carbonos e hidrogênios presentes na molécula;
- MM ácido: massa molar do ácido, formada pelo somatório das quantidades de carbonos, hidrogênios e oxigênios, associados a suas respectivas massas atômicas.
- MM TAG: massa molar estimada do Triacilglicerol, formada por 3 vezes a massa do ácido, subtraída da massa da hidroxila e somada com a massa do glicerol(subtraído de 3 hidrogênios).
- Área obtida via análise cromatográfica para cada componente, representadas de forma individual e normalizada(participação percentual para cada componente).
- MM Biod: massa molar do biodiesel, formada pelo somatório de cada participação percentual dos componentes, multiplicados pelas suas respectivas massas moleculares.

3.4.2.2 Determinação do número ideal de repetições

Em um determinado estudo experimental, um número muito pequeno de repetições pode conduzir a erros excessivamente grandes. Por outro lado, um número muito grande de repetições exigirá um tempo de análise maior que o necessário, maiores custos com energia e matérias-primas, sem, contudo, trazer vantagens concretas em termos de exatidão e/ou precisão. Para se verificar o número ideal de repetições para cada ensaio, foram seguidos os seguintes passos:

Transesterificação de triacilgliceróis (método “industrial”)

Inicialmente foi realizada a reação de transesterificação do óleo de fritura, conforme descrito a seguir:

- a) Foi realizada a pesagem de uma massa de 200 g da amostra;
- b) Após a pesagem, a amostra foi colocada no reator e a temperatura desejada foi programada no controlador.
- c) Acionar o agitador programando a velocidade desejada em RPM;

- d) Em um béquer foi preparado o metóxido de sódio, por dissolução de uma massa(m1) de NaOH e em uma massa (m2) de metanol.
- e) Após a Temperatura programada no reator ser atingida, a solução de hidróxido de sódio foi adicionada à amostra.
- f) Aguardar o tempo desejado e desligar o sistema de aquecimento;
- g) Após esfriar, o conteúdo foi transferido para um funil de separação para remoção do glicerol e foi aguardado o tempo de 30 minutos.

Determinação da pureza do biodiesel

Para a determinação da pureza do biodiesel foi empregado um método adaptado da Norma EN14103:2001, por cromatografia a gás,descrita a seguir:

- a) Pesar 500 µg da amostra de biodiesel a ser analisada;
- b) Adicionar 10 mL de hexano;
- c) Retirar da mistura 1 mL;
- d) Adicionar novamente 10 mL de hexano;
- e) Da mistura final diluída, retirar 1 mL.
- f) A 1 mL desta solução foi adicionado 1 mL de uma solução contendo 10,021 mg/mL de heptadecanoato de metila Sigma (padrão interno). As áreas obtidas foram lançadas na equação 14.

$$C = \frac{(\sum A)}{A_{EI}} \times \frac{C_{EI} \times V_{EI}}{W} \times 100 \quad (14)$$

Na qual:

C =Pureza do biodiesel (% , m/m)

ΣA = Área total dos picos dos ésteres, exceto o heptadecanoato de metila;

A_{EI}= Área do pico correspondente ao heptadecanoato de metila;

C_{EI}= Concentração, em mg/mL, da solução do heptadecanoato de metila.

V_{EI}= Volume, em mililitros, da solução do heptadecanoato de metila.

W = Massa, em miligramas, da amostra (biodiesel).

Cálculo do número ideal de repetições

Após a determinação da pureza do biodiesel produzido em 4 amostras, foi determinado o número ideal de repetições, para o qual utilizamos as seguintes equações 15 e 16.

$$\Delta = \frac{t.S_R}{\sqrt{n}} \quad (15)$$

$$L = \frac{100\Delta}{\mu} \quad (16)$$

Em que:

T: Valores de t para Avaliação da Exatidão (Tabelado)

Δ : Erro Absoluto

n: Número de Amostras

L: Erro Relativo percentual

3.5 PRODUÇÃO DO BIODIESEL

Após a definição do número ideal de repetições foi iniciada a produção de biodiesel. Para tal foram selecionadas 4 variáveis para estudo:

- a) Concentração do catalisador;
- b) Velocidade de agitação;
- c) Razão molar álcool:óleo
- d) Tempo de reação.

Para se elaborar a configuração prevista para cada uma das variáveis durante as análises foi formulado um planejamento experimental 2^4 , conforme descrito na Tabela 9.

Tabela 9 – Planejamento Fatorial 2^4 para transesterificação

Configuração	Conc. Cat.	Vel. Agitação	Álcool/Óleo	Tempo Reação
1	+	+	+	+
2	-	+	+	+
3	+	-	+	+
4	+	+	-	+
5	+	+	+	-
6	-	-	+	+
7	+	-	-	+
8	+	+	-	-
9	-	+	+	-
10	-	+	-	+
11	+	-	+	-
12	-	-	-	+
13	+	-	-	-
14	-	+	-	-
15	-	-	+	-
16	-	-	-	-

Como resultado, foram obtidas 16 configurações possíveis e como cada configuração será realizada em triplicata, resultaram em 48 testes a se realizar durante este estudo.

Na Tabela 10 têm-se os valores dos parâmetros incluídos no planejamento, atribuídos para as variáveis envolvidas.

Tabela 10 – Valores dos parâmetros adotados para o planejamento experimental

Parâmetros	Valores Adotados	
	Valor 1 (+)	Valor 2 (-)
Conc. Cat. (%)	1	2
Vel. Agitação (rpm)	200	400
Álcool/Óleo	9:1	6:1
Tempo Reação (h)	0,5	1
Temperatura de Reação: 60 °C		

Substituindo-se os valores adotados em cada parâmetro em nosso planejamento experimental, foi possível elaborar a Tabela 11, que indica as configurações que serão utilizadas em cada operação de transesterificação:

Tabela 11 – Parâmetros utilizados no Planejamento 2⁴ para atransesterificação.

Configuração	Conc. Cat.	Vel. Agitação	Álcool/Óleo	Tempo Reação
1	1	200	9:1	0,5
2	2	200	9:1	0,5
3	1	400	9:1	0,5
4	1	200	6:1	0,5
5	1	200	9:1	1
6	2	400	9:1	0,5
7	1	400	6:1	0,5
8	1	200	6:1	1
9	2	200	9:1	1
10	2	200	6:1	0,5
11	1	400	9:1	1
12	2	400	6:1	0,5
13	1	400	6:1	1
14	2	200	6:1	1
15	2	400	9:1	1
16	2	400	6:1	1

3.5.1 Operação do Sistema Reacional

Para a produção do biodiesel foi montado o sistema reacional apresentado na Figura abaixo:

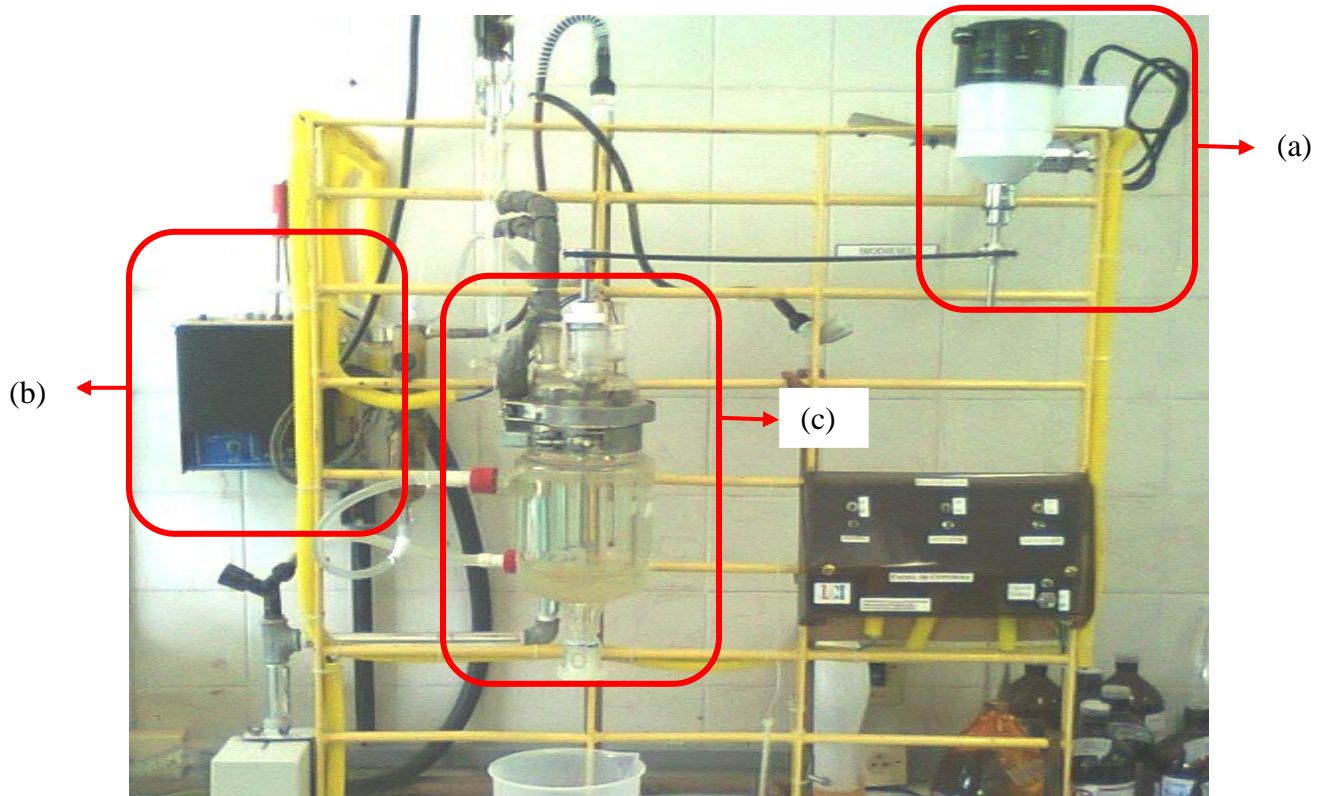


Figura 19 – Sistema reacional para produção de biodiesel via transesterificação.

Neste sistema podemos destacar os seguintes componentes:

- a) Agitador mecânico com controlador de velocidade;
- b) Controlador da temperatura do óleo;
- c) Reator com capacidade de 1000 mL;

Para a produção do biodiesel foram seguidos os seguintes passos:

- a) Pesa-se inicialmente 200g de óleo de fritura previamente filtrado;
- b) Dissolve-se em Álcool Metílico, certa quantidade de Hidróxido de Sódio, conforme estabelecido nas configurações previamente definidas.
- c) Adiciona-se o óleo de fritura ao reator, ligando-se em seguida o aquecedor, o agitador e o sistema para controle de temperatura, de forma a deixar estes dois parâmetros de acordo com o estabelecido na configuração testada;



Figura 20 – Reator e agitador mecânico com controle de velocidade de rotação.

- d) Verifica-se o controlador de temperatura, até que a temperatura do óleo atinja 60°C;



Figura 21 – Controlador de temperatura do reator de transesterificação.

- e) Após atingida a temperatura adiciona-se a solução de metóxido de sódio preparada previamente;
- f) Realiza-se o acompanhamento da reação até o tempo definido para a configuração seguida.
- g) Aguarda-se cerca de 5 minutos para refrigeração do produto obtido;

- h) Transfere-se o biodiesel + glicerina para um funil de decantação, aguardando-se por 30 minutos;



Figura 22 – Separação da mistura por decantação. Duas fases biodiesel e glicerina.

- i) Realiza-se a transferência da glicerina para recipiente de armazenamento;
j) Coleta-se o biodiesel produzido em um Erlenmeyer.



Figura 23 – Amostras de biodiesel produzidas.

- k) Realiza-se a pesagem do biodiesel produzido;
l) Coleta-se 5 mL do biodiesel produzido, transferindo-se para um frasco âmbar;
m) Realiza-se a análise cromatográfica do biodiesel, utilizando-se como padrão interno amostra de C17.



Figura 24 – Amostras de biodiesel preparadas para análise cromatográfica.

n) Registrar os dados obtidos nos cromatogramas para determinação da composição e rendimentos das reações de transesterificação.

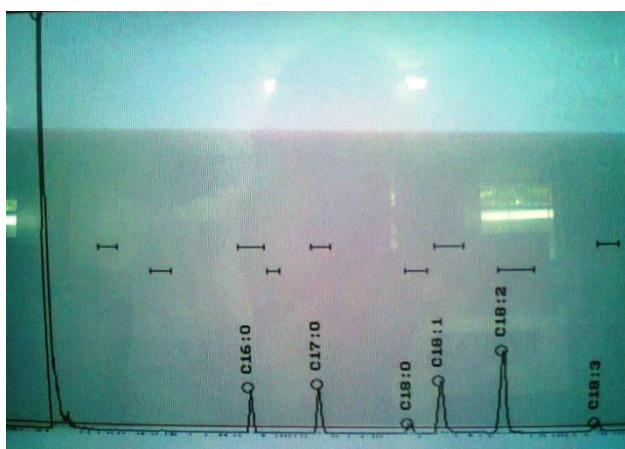


Figura 25 – Cromatógrafo e cromatogramas obtidos após análise de amostras de biodiesel.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos após a conclusão dos experimentos realizados com o objetivo de determinar as características iniciais da amostra, dos biodieseis produzidos e da influência das variáveis no rendimento das operações reativas de transesterificação de óleo de fritura.

4.1. DETERMINAÇÃO DO ÍNDICE DE ACIDEZ (IA) E PERCENTUAL DE ÁCIDOS GRAXOS LIVRES (%AGL)

O Índice de Acidez e o Percentual de Ácidos Graxos Livres foram calculados via as expressões

$$IA = 40.V.N \text{ e } \%AGL = 0,7.IA,$$

Gerando os seguintes resultados para as amostras 1 e 2.

Amostra 1, $IA = 2,01$ e $\%AGL = 1,41$;

Amostra 2, $IA = 2,18$ e $\%AGL = 1,55$.

Após a realização dos primeiros testes foi obtida uma média do Índice de Acidez igual a 2,09 e do Percentual de Ácidos Graxos Livres igual a 1,48. Estes resultados indicaram valores abaixo daqueles relatados por Candeia(2008) e Christoff(2006), que indicavam um limite de 3% para os óleos utilizados como matéria-prima para a produção de biodiesel através de reações de transesterificação.

4.2 DETERMINAÇÃO DAS COMPOSIÇÕES DOS BIODISEIS PRODUZIDOS

As 4 amostras de biodiesel foram submetidas às análises de cromatografia com o objetivo de se determinar as suas massas molares, a pureza e o rendimento. Na Figura 27 está representado um cromatograma típico das análises dos biodieseis produzidos. Foram obtidos os seguintes resultados listados nas Tabelas 12 (a, b, c, d):

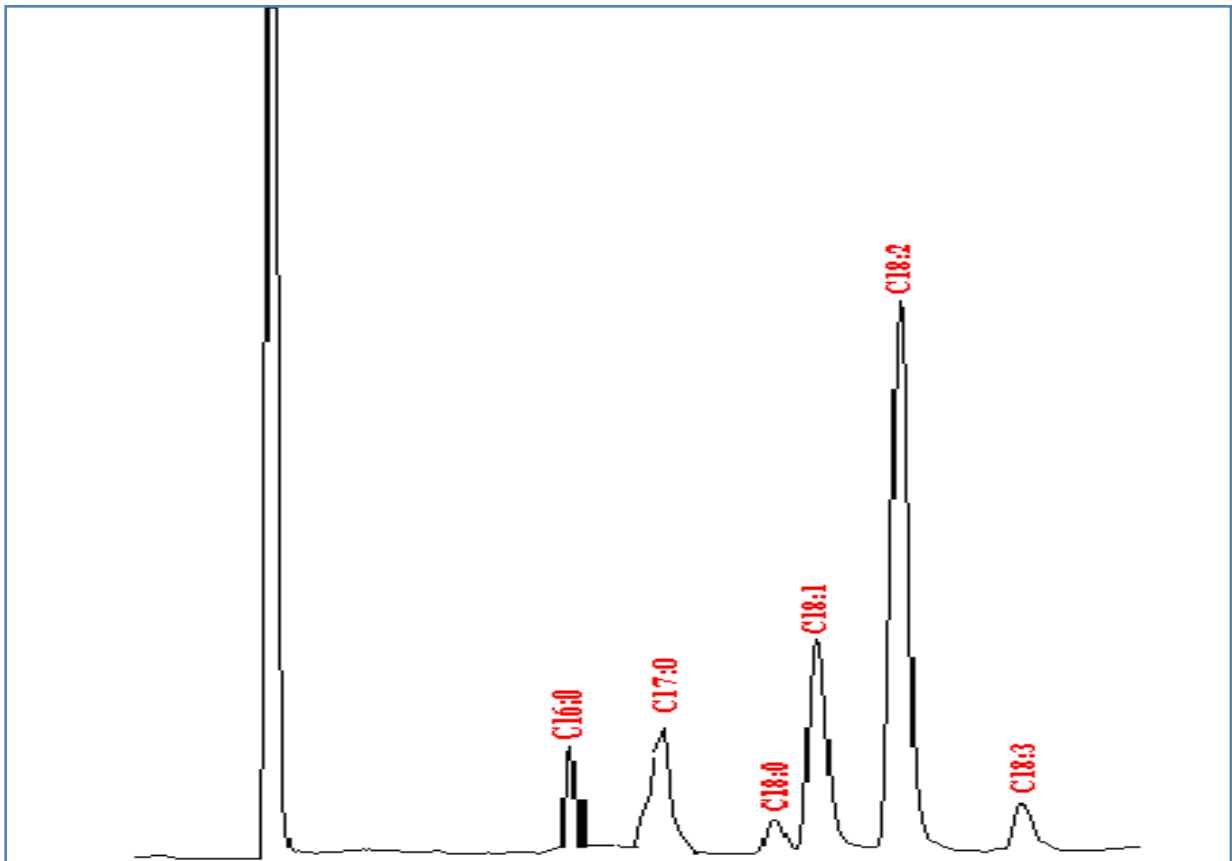


Figura 26 – Cromatograma típico obtido para uma amostra do biodiesel de óleo de fritura.

As análises cromatográficas das amostras forneceram os seguintes resultados listados nas Tabelas 12 (a, b, c, d):

Tabela 12a: Composição e Massa Molecular do Biodiesel. Amostra 1.

Ácido	Fórmula	Carbonos	Hidrogênios	MM _{ácido}	MM _{éster}	Área	Normaliz.	MM _{biod}
C6:0	$C_6H_{12}O_2$	6	12	116.1596	130.1864	0.00	0.00	0.0000
C8:0	$C_8H_{16}O_2$	8	16	144.2132	158.24	0.00	0.00	0.0000
C10:0	$C_{10}H_{20}O_2$	10	20	172.2668	186.2936	0.00	0.00	0.0000
C12:0	$C_{12}H_{24}O_2$	12	24	200.3204	214.3472	0.00	0.00	0.0000
C14:0	$C_{14}H_{28}O_2$	14	28	228.374	242.4008	0.00	0.00	0.0000
C16:0	$C_{16}H_{32}O_2$	16	32	256.4276	270.4544	179.24	14.49	39.1829
C16:1	$C_{16}H_{30}O_2$	16	30	254.4118	268.4386	5.96	0.48	1.2932
C18:0	$C_{18}H_{36}O_2$	18	36	284.4812	298.508	69.79	5.64	16.8390
C18:1	$C_{18}H_{34}O_2$	18	34	282.4654	296.4922	354.71	28.67	85.0068
C18:2	$C_{18}H_{32}O_2$	18	32	280.4496	294.4764	572.62	46.28	136.2963
C18:3	$C_{18}H_{30}O_2$	18	30	278.4338	292.4606	54.86	4.43	12.9685
TOTAIS:						1237.18	100.00	291.5867

Tabela 12b: Composição e Massa Molecular do Biodiesel. Amostra 2.

Ácido	Fórmula	Carbonos	Hidrogênios	MM _{ácido}	MM _{éster}	Área	Normaliz.	MM _{biod}
C6:0	C ₆ H ₁₂ O ₂	6	12	116.1596	130.1864	0.00	0.00	0.0000
C8:0	C ₈ H ₁₆ O ₂	8	16	144.2132	158.24	0.00	0.00	0.0000
C10:0	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	10	20	172.2668	186.2936	0.00	0.00	0.0000
C12:0	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	12	24	200.3204	214.3472	0.00	0.00	0.0000
C14:0	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	14	28	228.374	242.4008	47.59	4.01	9.7185
C16:0	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	16	32	256.4276	270.4544	199.05	16.77	45.3529
C16:1	C ₁₆ H ₃₀ O ₂	16	30	254.4118	268.4386	5.68	0.48	1.2845
C18:0	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	18	36	284.4812	298.508	55.88	4.71	14.0528
C18:1	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	18	34	282.4654	296.4922	316.76	26.69	79.1212
C18:2	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	18	32	280.4496	294.4764	504.33	42.49	125.1165
C18:3	C ₁₈ H ₃₀ O ₂	18	30	278.4338	292.4606	57.71	4.86	14.2190
TOTALS:						1187.00	100.00	288.8654

Tabela 12c: Composição e Massa Molecular do Biodiesel. Amostra 3.

Ácido	Fórmula	Carbonos	Hidrogênios	MM _{ácido}	MM _{éster}	Área	Normaliz.	MM _{biod}
C6:0	C ₆ H ₁₂ O ₂	6	12	116.1596	130.1864	0.00	0.00	0.0000
C8:0	C ₈ H ₁₆ O ₂	8	16	144.2132	158.24	0.00	0.00	0.0000
C10:0	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	10	20	172.2668	186.2936	0.00	0.00	0.0000
C12:0	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	12	24	200.3204	214.3472	0.00	0.00	0.0000
C14:0	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	14	28	228.374	242.4008	0.00	0.00	0.0000
C16:0	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	16	32	256.4276	270.4544	191.69	14.19	38.3673
C16:1	C ₁₆ H ₃₀ O ₂	16	30	254.4118	268.4386	0.00	0.00	0.0000
C18:0	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	18	36	284.4812	298.508	62.14	4.60	13.7276
C18:1	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	18	34	282.4654	296.4922	409.28	30.29	89.8052
C18:2	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	18	32	280.4496	294.4764	615.86	45.58	134.2147
C18:3	C ₁₈ H ₃₀ O ₂	18	30	278.4338	292.4606	72.27	5.35	15.6420
TOTALS:						1351.24	100.00	291.7567

Tabela 12d: Composição e Massa Molecular do Biodiesel. Amostra 4.

Ácido	Fórmula	Carbonos	Hidrogênios	MM _{ácido}	MM _{éster}	Área	Normaliz.	MM _{biod}
C6:0	C ₆ H ₁₂ O ₂	6	12	116.1596	130.1864	0.00	0.00	0.0000
C8:0	C ₈ H ₁₆ O ₂	8	16	144.2132	158.24	0.00	0.00	0.0000
C10:0	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	10	20	172.2668	186.2936	0.00	0.00	0.0000
C12:0	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	12	24	200.3204	214.3472	0.00	0.00	0.0000
C14:0	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	14	28	228.374	242.4008	0.00	0.00	0.0000
C16:0	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	16	32	256.4276	270.4544	125.53	21.62	58.4803
C16:1	C ₁₆ H ₃₀ O ₂	16	30	254.4118	268.4386	0.00	0.00	0.0000
C18:0	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	18	36	284.4812	298.508	25.23	4.35	12.9730
C18:1	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	18	34	282.4654	296.4922	155.72	26.82	79.5290
C18:2	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	18	32	280.4496	294.4764	244.83	42.17	124.1890
C18:3	C ₁₈ H ₃₀ O ₂	18	30	278.4338	292.4606	29.23	5.03	14.7253
TOTALS:						580.54	100.00	289.8966

Após feitas as determinações por cada componente via cromatografia, assim como a do padrão interno (C17) utilizado, foi possível calcular as purezas e os rendimentos dos biodieseis de cada uma das amostras, os quais estão apresentadas na Tabela 13.

Tabela 13 – Pureza e rendimento dos biodieseis de óleo de fritura

Parâmetros	Rendimento			
	Am 1	Am 2	Am 3	Am 4
MM óleo	870,97	870,97	870,97	870,97
MM biodiesel	875,27	874,76	866,60	873,39
Massa de óleo usada	200	200	200	200
	200,99	200,87	199,00	200,56
m biod bruto	126,94	108,77	110,28	99,35
pureza	18,59	21,51	21,54	23,87
m biod puro	23,60	23,40	23,75	23,71
Rendimento(%)	11,74	11,65	11,94	11,82

Com base nos rendimentos obtidos, pode-se calcular o número ideal de repetições conforme Tabela 14:

Tabela 14 – Planilha para determinação do número ideal de repetições

Amostra	Exp 1	Exp 2	Exp 3	Exp 4	Média	desv pad
Rendimento	11,74	11,65	11,94	11,82	11,79	0,12

n	\sqrt{n}	t	Δ	L	Dif
1	1				
2	1,41	12,71	1,11	9,39	-
3	1,73	4,30	0,31	2,60	6,79
4	2,00	3,18	0,20	1,66	0,93

Δ Erro Absoluto
L Erro relativo percentual

Para a interpretação dos dados organizados observa-se que na última coluna está indicada a diferença entre o valor de L atual e o da linha anterior. No momento em que

a diferença fica desprezível (variação menor que 1%), adota-se o número anterior como sendo o número ideal de medições. No presente caso após calcular a média e o desvio padrão dos rendimentos, calcula-se os erros para as repetições realizadas, observando-se que a variação existente entre 3 e 4 repetições não foi muito significativa. Desta forma determina-se 3 como sendo a quantidade ideal de repetições necessárias para cada configuração de experimento, ou seja, todas as configurações previstas serão analisadas em triplicata.

4.3 Análise do Rendimento Experimental

Após a realização dos experimentos, as amostras de biodiesel foram preparadas para a realização de análises cromatográficas, com o objetivo de determinar a composição de cada componente. Os cromatogramas são fornecidos segundo à descrição típica apresentada na Figura 26.

Tabela 15 – Participação percentual de ácidos graxos nas amostras analisadas

Ácido	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 4	Amostra 5	Amostra 6	Amostra 7	Amostra 8
C16:0	15,64	16,43	16,19	13,35	15,28	15,07	15,03	15,85
C16:1	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
C18:0	4,66	4,69	4,52	4,66	4,46	4,34	4,74	5,08
C18:1	30,12	29,43	29,65	29,64	28,14	28,74	29,88	30,96
C18:2	44,56	44,56	44,58	46,94	46,60	46,68	45,15	43,51
C18:3	5,02	4,89	5,06	5,41	5,52	5,17	5,20	4,60

Ácido	Amostra 9	Amostra 10	Amostra 11	Amostra 12	Amostra 13	Amostra 14	Amostra 15	Amostra 16
C16:0	16,09	14,51	16,41	16,40	15,52	14,99	14,59	14,42
C16:1	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
C18:0	4,92	4,30	4,66	4,82	4,61	4,50	4,41	4,52
C18:1	31,26	27,81	30,77	30,82	30,57	30,16	28,33	27,32
C18:2	43,08	47,86	44,13	43,33	44,47	45,28	47,12	48,17
C18:3	4,65	5,52	4,03	4,63	4,83	5,06	5,55	5,57

Após realizados os testes e determinadas as participações de cada um dos componentes, juntamente com o padrão interno utilizado, foi possível determinar as massas molares do biodiesel produzido, as respectivas purezas e os percentuais de conversão em biodiesel para cada uma das configurações testadas (Tabela 16).

Tabela 16 – Determinação do rendimento das reações de transesterificação

Determinação do Rendimento das Reações								
Nº da Amostra	Am 1	Am 2	Am 3	Am 4	Am 5	Am 6	Am 7	Am 8
MM óleo	870,97	870,97	870,97	870,97	870,97	870,97	870,97	870,97
MM biodiesel	874,24	873,64	873,79	875,84	874,32	874,52	874,66	874,22
Massa de óleo usada	200,00	200,00	200,00	200,00	200,00	200,00	200,00	200,00
MM ÓI/MM Bd x MÓI usado	200,75	200,61	200,65	201,12	200,77	200,82	200,85	200,75
m biod bruto	201,78	191,28	201,64	197,52	207,62	165,72	195,28	180,01
pureza	71,80	73,14	75,93	63,75	91,81	76,03	77,00	62,34
m biod puro	144,87	139,89	153,11	125,91	190,62	126,00	150,37	112,22
Rendimento(%)	72,2	69,7	76,3	62,6	95,0	62,7	74,9	55,9

Determinação do Rendimento das Reações								
Nº da Amostra	Am 9	Am 10	Am 11	Am 12	Am 13	Am 14	Am 15	Am 16
MM óleo	870,97	870,97	870,97	870,97	870,97	870,97	870,97	870,97
MM biodiesel	874,04	874,84	873,79	873,78	874,36	874,69	874,83	874,90
Massa de óleo usada	200,00	200,00	200,00	200,00	200,00	200,00	200,00	200,00
MM ÓI/MM Bd x MÓI usado	200,71	200,89	200,65	200,65	200,78	200,85	200,89	200,90
m biod bruto	166,41	118,32	190,30	141,35	192,37	158,09	167,08	134,85
pureza	69,41	90,37	62,04	76,85	67,04	70,79	68,49	76,00
m biod puro	115,50	106,92	118,07	108,63	128,96	111,91	114,42	102,49
Rendimento(%)	57,5	53,2	58,8	54,1	64,2	55,7	57,0	51,0

Com os rendimentos de cada configuração calculados, foi elaborada a Tabela 17, que indica as variações de cada parâmetro avaliado e seus respectivos valores.

Tabela 17 – Rendimentos obtidos em cada configuração experimental

Configuração	Conc. Cat. (%)	Vel. Agitação (RPM)	Razão Álcool/Óleo	Tempo Reação (h)	Rendimento (%)
1	1	200	9:1	0,5	72,2
2	2	200	9:1	0,5	69,7
3	1	400	9:1	0,5	76,3
4	1	200	6:1	0,5	62,6
5	1	200	9:1	1	95,0
6	2	400	9:1	0,5	62,7
7	1	400	6:1	0,5	74,9
8	1	200	6:1	1	55,9
9	2	200	9:1	1	57,6
10	2	200	6:1	0,5	53,2
11	1	400	9:1	1	58,8
12	2	400	6:1	0,5	54,1
13	1	400	6:1	1	64,2
14	2	200	6:1	1	55,7
15	2	400	9:1	1	57,0
16	2	400	6:1	1	51,0

Analisando os resultados obtidos constatou-se que os melhores resultados de rendimento foram obtidos pela configuração nº 5, que tinha como parâmetros a menor concentração de catalisador (1%), a menor velocidade de agitação (200 RPM), a maior razão molar álcool:óleo (9:1) e o maior tempo de reação (1 h). De outro modo, os piores rendimentos de reação foram obtidos para a configuração nº 16, que era formada por uma maior concentração do Catalisador (2%), pela maior velocidade de agitação (400 RPM), pela menor razão álcool:óleo (6:1) e pelo menor tempo de reação (0,5 hora).

Por outro lado, ao se analisar os resultados considerando-se um menor consumo de matérias-primas, a configuração 7 (que utiliza 1% de catalisador e uma razão molar álcool:óleo de 6:1) merece um destaque especial, pois obteve um rendimento de 74,9% requerendo um custo operacional menor.

Com relação aos tempos de reação pode-se destacar também as configurações 3 e 7, que em apenas 30 minutos obtém resultados de rendimentos na ordem de 76,3% e 74,9% respectivamente, fator que em escala industrial pode ser determinante na escolha do processo a ser seguido.

Os dados foram processados nos Softwares estatísticos Minitab® release 13.20(MinitabInc,2000),Statistica® 6.0 (StatSoft, 2001) e SPSS® 17.0 (SPSS Statistics, 2008), tendo sido possível elaborar as representações destacadas nas Figuras 27 e 28, na forma de gráficos de Pareto.

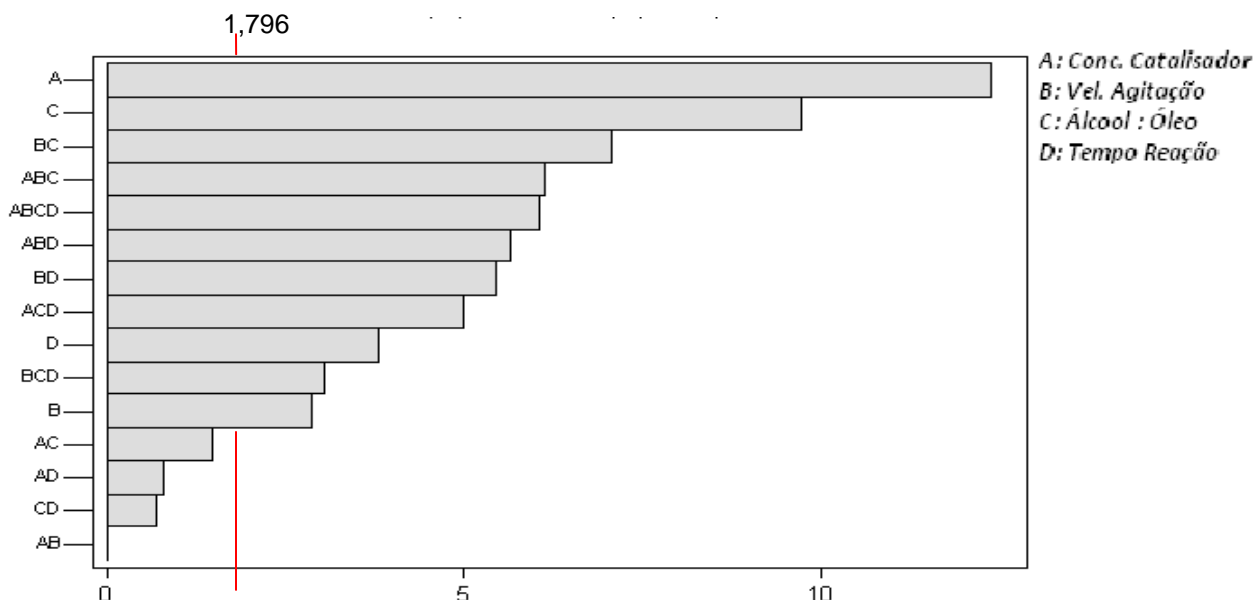


Figura 27 – Gráfico de Pareto para as variáveis estudadas e suas interações

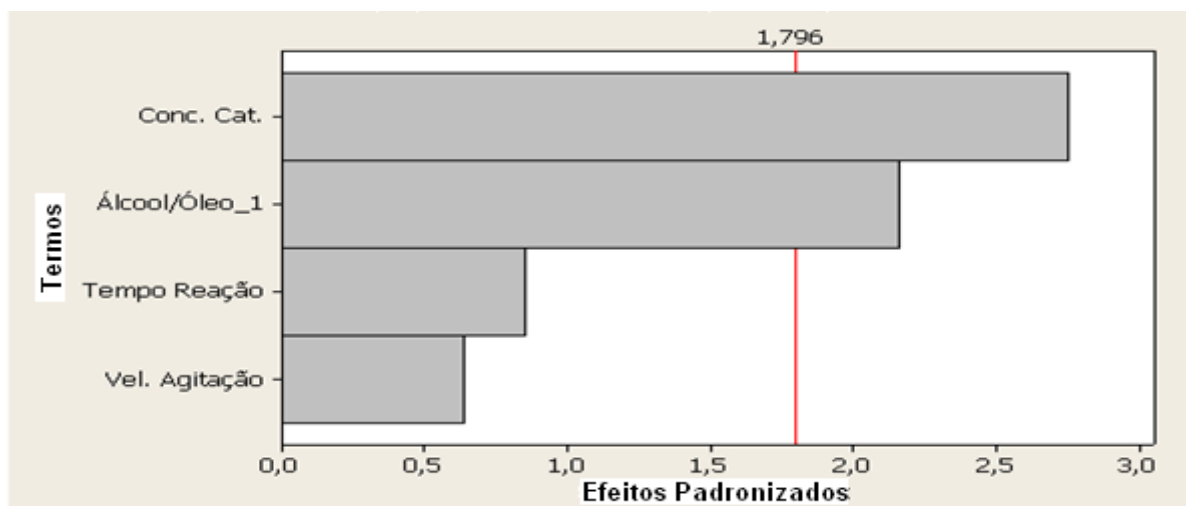


Figura 28 – Gráfico de Pareto para as variáveis primárias estudadas

Os resultados do planejamento foram fornecidos através do Gráfico de “Pareto”, que mostram os valores dos efeitos estimados das variáveis concentração de catalisador, tempo de reação, razão molar álcool:óleo e velocidade de reação, possibilitando verificar se os mesmos são estatisticamente significativos. O efeito

de um determinado parâmetro é tão significativo sobre o rendimento quanto mais à direita do gráfico ele estiver. Aqueles que estiverem atrás da linha vermelha indicada não são considerados estatisticamente significativos por apresentarem um grau de confiança inferior a 95%.

Nos gráficos elaborados, é possível observar que a variável concentração do catalisador foi a que apresentou a maior interferência nos resultados do rendimento da conversão do óleo de fritura. Em seguida apresenta-se a relação álcool:óleo como fator com interferência significativa nesta reação. Ainda merece destaque a interação existente entre a velocidade de agitação e a relação álcool:óleo. Por outro lado, pode-se destacar como variáveis individuais que obtiveram baixa interferência a velocidade de agitação e o tempo de reação. Como interação de maior interferência no rendimento das reações são indicadas a razão molar álcool:óleo e a velocidade de agitação do sistema.

Para melhor detalhar a influência individual de cada uma das variáveis estudadas, foi elaborado um gráfico (Figura 29) que analisa os efeitos concernentes. Os efeitos da concentração de catalisador e da razão molar álcool:óleo estão apresentados como significativos sobre o resultado do processamento das reações. Na Tabela 18 demonstram-se os efeitos estimados para os coeficientes de rendimento, elaborados a partir da análise de variância (ANOVA), podendo-se destacar que estes dois parâmetros apresentaram resultados para o *p-value* abaixo de 0,05, o que reforça a observação sobre os impactos destas variáveis.

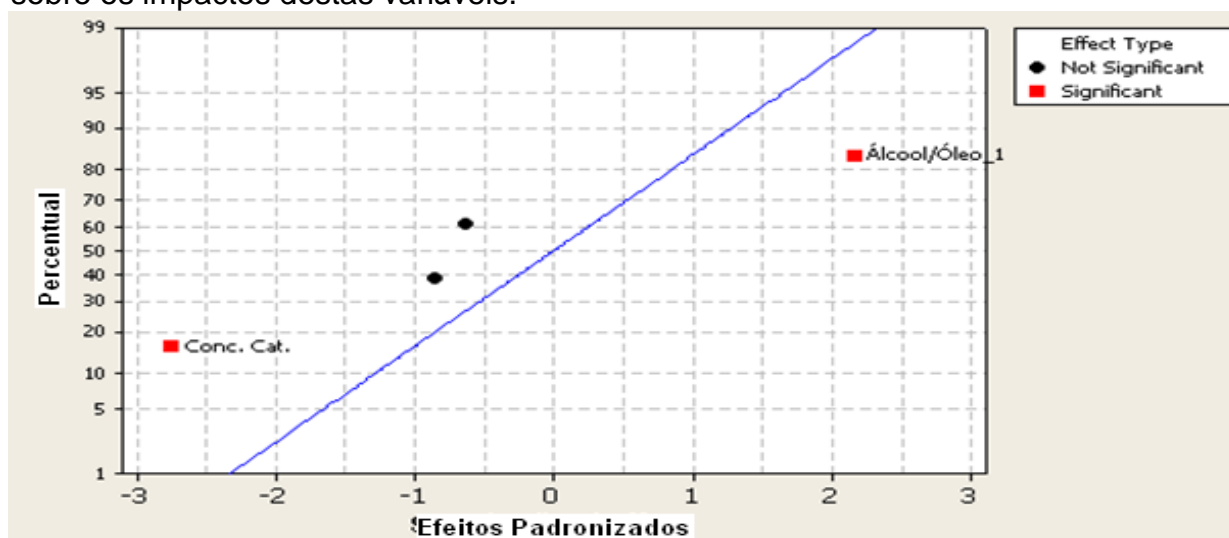


Figura 29 – Diagrama para análise da significância dos efeitos principais sobre as variáveis do planejamento.

Tabela 18 – Resultados da ANOVA para o experimento

Estimativa dos Efeitos e Coeficientes para o Rendimento					
Termos	Efeito	Coef	SE Coef	T	P
Constantes		63,806	2,248	28,38	0,00
Conc. Cat.	-12,362	-6,181	2,248	-2,75	0,02
Vel. Agitação	-2,863	-1,431	2,248	-0,64	0,54
Álcool/Óleo	9,712	4,856	2,248	2,16	0,05
Tempo Reação	-3,813	-1,906	2,248	-0,85	0,42

Outra forma de comprovar tais afirmações é através dos diagramas de efeitos mais significativos (*Main effects plot*, Figura 30), onde estas variáveis também são analisadas individualmente. Assim, nos diagramas quanto maior a inclinação entre as linhas entre os efeitos, maior é a interferência da variável. Desta forma destacam-se a concentração do catalisador e a relação álcool:óleo como variáveis com elevada interferência e as variáveis velocidade de agitação e tempo de reação como as que tiveram menor impacto nos resultados do rendimento da conversão.

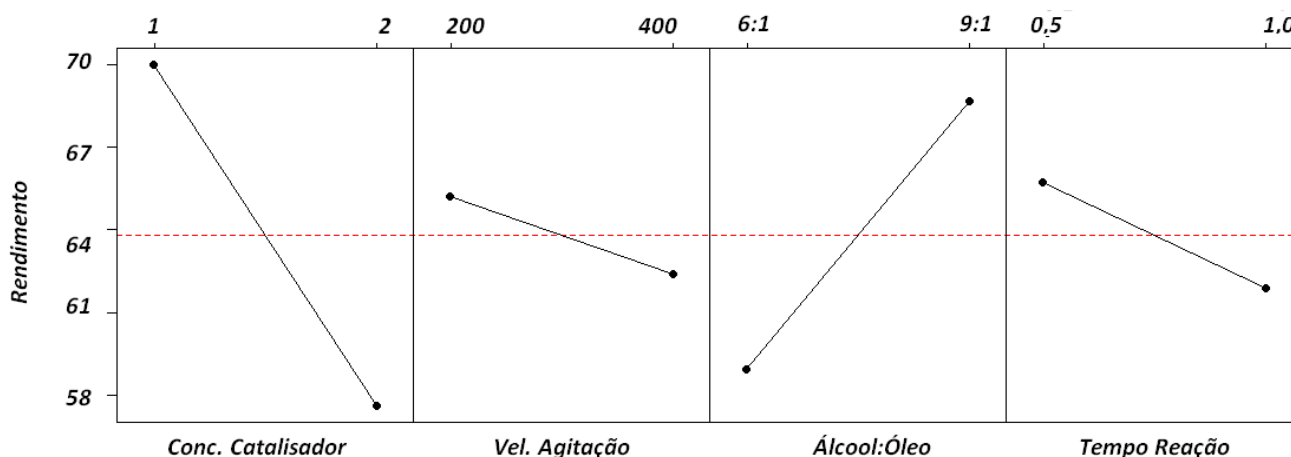


Figura 30 – Análise dos impactos das variáveis de operação sobre o rendimento.

Comparando-se os resultados obtidos com trabalho realizado por Phan(2008), as variáveis deles foram através da razão molar álcool:óleo variando de 5:1 a 12:1, fixados como melhores na relação molar de 7:1 e 8:1, que forneceram um rendimento em ésteres de, aproximadamente, 90%, para a transesterificação de óleo de fritura. Em outro estudo semelhante, realizado por Meher *et al*(2006), os melhores resultados de rendimento na reação de transesterificação foram obtidos quando foram usadas relações em mol entre 9:1 e 12:1. Podemos constatar que os resultados assemelham-se aos obtidos no estudo realizado e adequado ao indicado na literatura pesquisada, que relata que a razão molar estequiométrica de álcool e óleo na transesterificação é de 3:1 (três mols de álcool para um mol de óleo), porém, um amplo excesso de álcool, usualmente 6:1 ou 12:1, é utilizado para deslocar o equilíbrio químico a fim de maximizar a produção de ésteres graxos. Os resultados porém, são contrários aos obtidos por ENCINAR *et al.* (2005) da conversão de óleo de fritura em biodiesel. Os autores observaram que o efeito da relação molar de metanol/óleo na eficiência de conversão apresentou um aumento até a relação 6:1 e, acima da mesma, observou-se que o excesso de álcool prejudicou a separação por gravidade do glicerol, levando a uma diminuição da conversão em biodiesel.

O efeito da concentração do catalisador, no estudo realizado por Phan (2008), foi avaliado variando-se de 0,5 a 1,5%, atingindo rendimento máximo de 90% quando 0,75% de NaOH foi utilizado. Neste estudo foi confirmado que o aumento da concentração de catalisador favorece o processo de saponificação, dificultando o processo de separação, o que reduz o rendimento da reação. Em estudo semelhante, Felizardo *etal.* (2006) realizaram a transesterificação de óleo de fritura, com o objetivo de encontrar a melhor condição para produção de biodiesel. As reações de transesterificação ocorreram por 1h, seguindo a rota metílica e usando NaOH como catalisador. Vários experimentos foram realizados usando concentração de catalisador 0,2 e 1,0%. Obteve-se os melhores resultados quando esta concentração foi de 0,6 %. Por outro lado, Santos *et al.* (2007) realizou a produção de biodiesel a partir dos óleos de soja residual e refinado. Foram realizadas reações de transesterificação alcalina dos óleos de soja residual e refinado variando-se a porcentagem do catalisador NaOH na reação entre 1 e 2 %. Os resultados demonstraram que os melhores rendimentos da reação foram obtidos para a concentração de 2 % de NaOH, fato que também não se confirmou durante os testes realizados neste trabalho.

Com relação ao tempo de reação, Morandim *et al.* (2008) realizou um estudo no qual a produção de biodiesel proveniente de óleo de fritura e óleo de soja foi desenvolvida, utilizando-se metanol via catálise básica. O tempo de reação ideal foi de 25 minutos para o óleo de fritura sendo responsável por um rendimento 80% na conversão dos ésteres. Fato que se repetiu em nosso estudo, onde pudemos constatar que para um menor tempo (30 minutos) obtivemos um rendimento máximo de 76,3% na reação de transesterificação.

Analisando as interações entre as variáveis existentes (Figura 31), as melhores médias de rendimento estão para a relação entre a concentração de catalisador e relação álcool:óleo, podendo-se observar que para a configuração concentração de catalisador igual a 1% e relação álcool:óleo igual a 9:1 obteve-se um rendimento de conversão médio de cerca de 75%. Por outro lado observaram-se os piores resultados para a interação entre concentração de catalisador igual a 2% e relação álcool:óleo igual a 6:1, com rendimento médio de 54%.

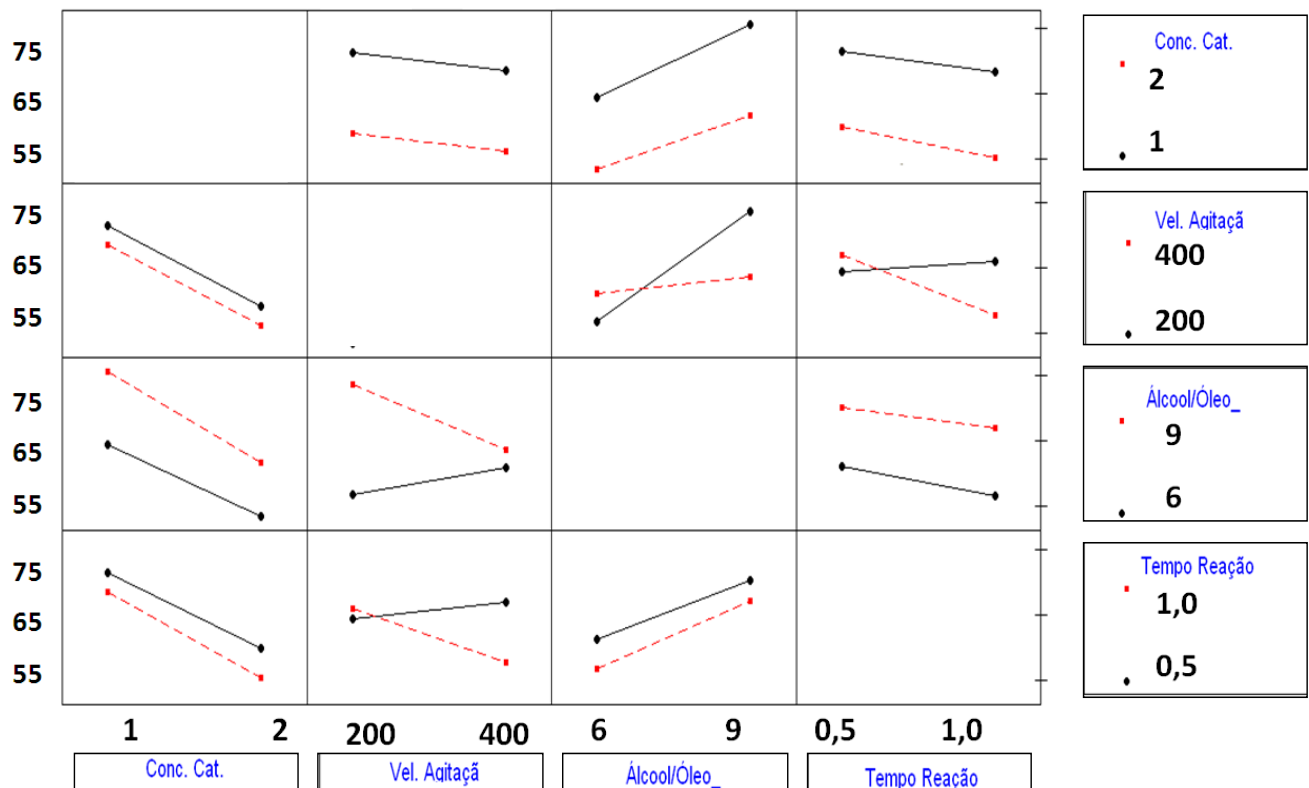


Figura 31 – Análise dos impactos das interações entre as variáveis estudadas na reação

Para se verificar a relação entre as variáveis e o rendimento do biodiesel foram construídos gráficos de superfície e de contorno.

No gráfico de superfície são apresentados os efeitos das interações das variáveis duas a duas, e se permite uma visualização tridimensional do efeito das variáveis sobre o rendimento, através da inclinação da curva.

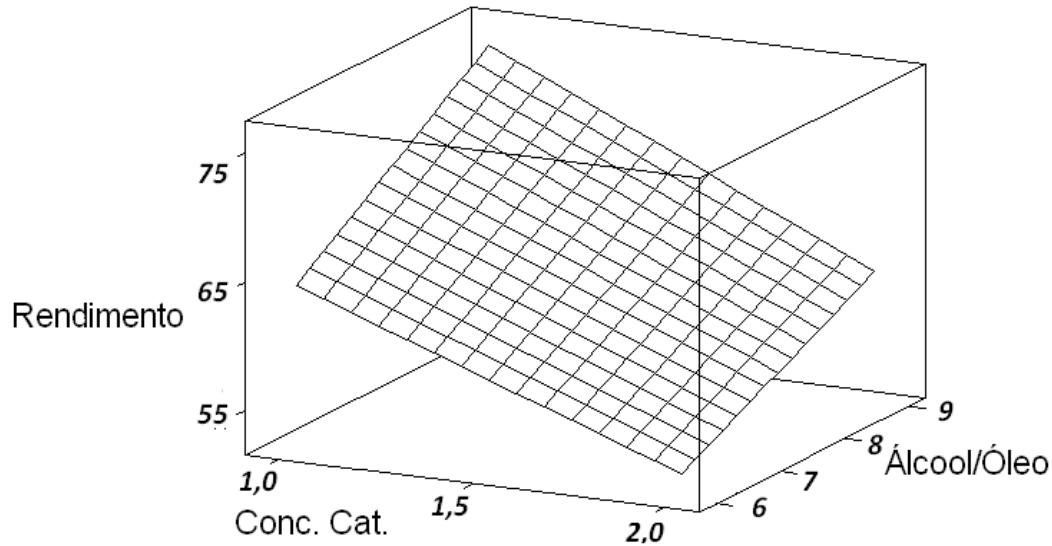


Figura 32 – Análise dos impactos das variáveis Concentração de catalisador e razão molar álcool:óleo no rendimento da reação. Condições: Velocidade de agitação (200 e 400 RPM, Tempo de reação (0,5h e 1h).

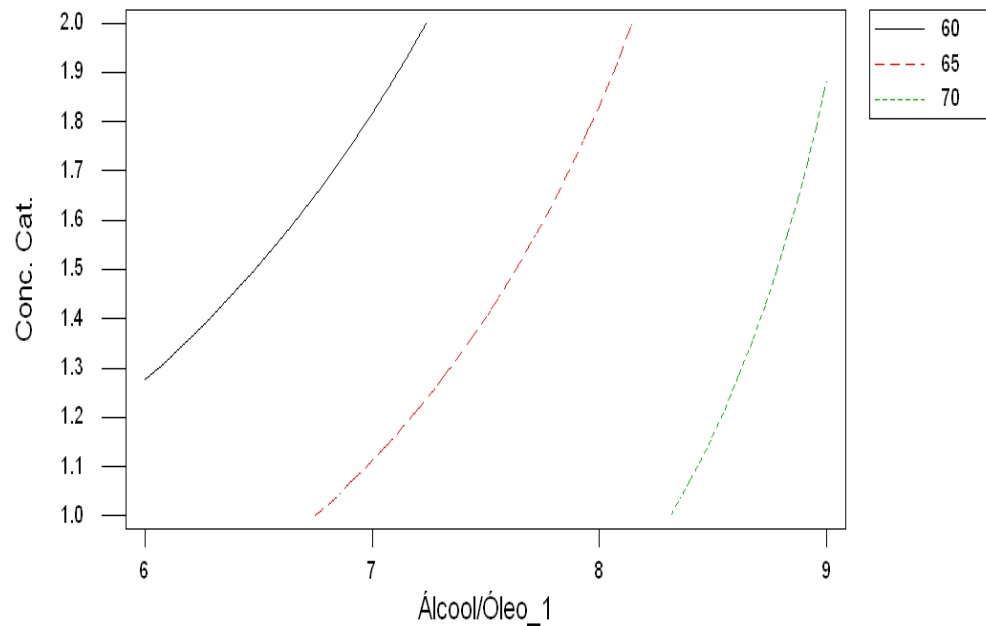


Figura 33–Análise dos impactos das variáveis concentração de catalisador e razão molar álcool:óleo no rendimento da reação. Condições: Velocidade de agitação (200 e 400 RPM, Tempo de reação (0,5h e 1h).

Nestes primeiros gráficos(Figuras 32 e 33) é possível observar que o rendimento da conversão aumenta conforme a relação álcool:óleo também aumenta, e que o rendimento é inversamente proporcional à concentração de catalisador utilizado, ou seja, quanto maior a concentração usada, menor foi o rendimento médio obtido.

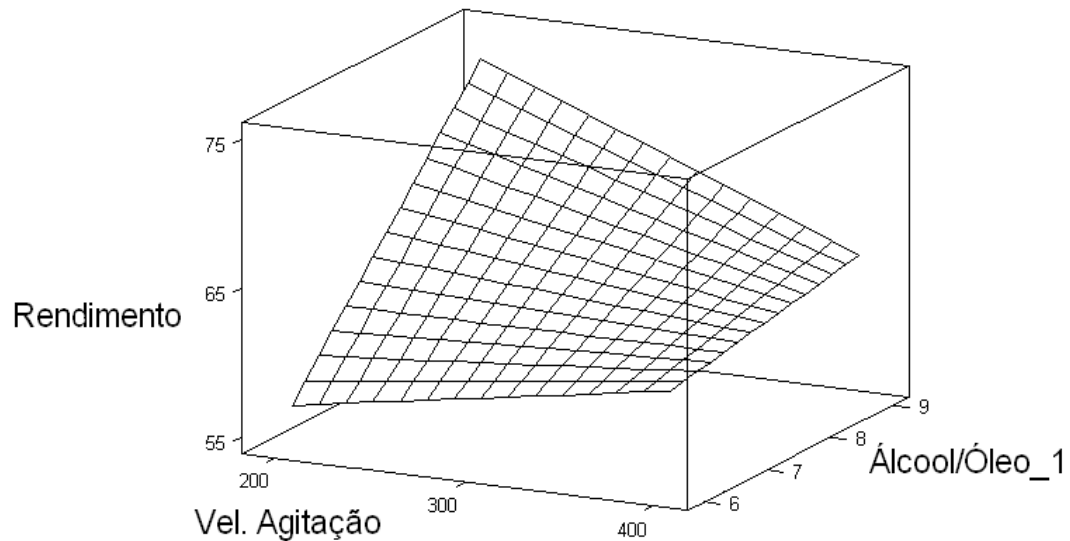


Figura 34 – Análise dos impactos das variáveis Velocidade de agitação e razão molar álcool:óleo no rendimento da reação. Condições: Tempo de reação (0,5h e 1h) e Conc. de catalisador (1% e 2%).

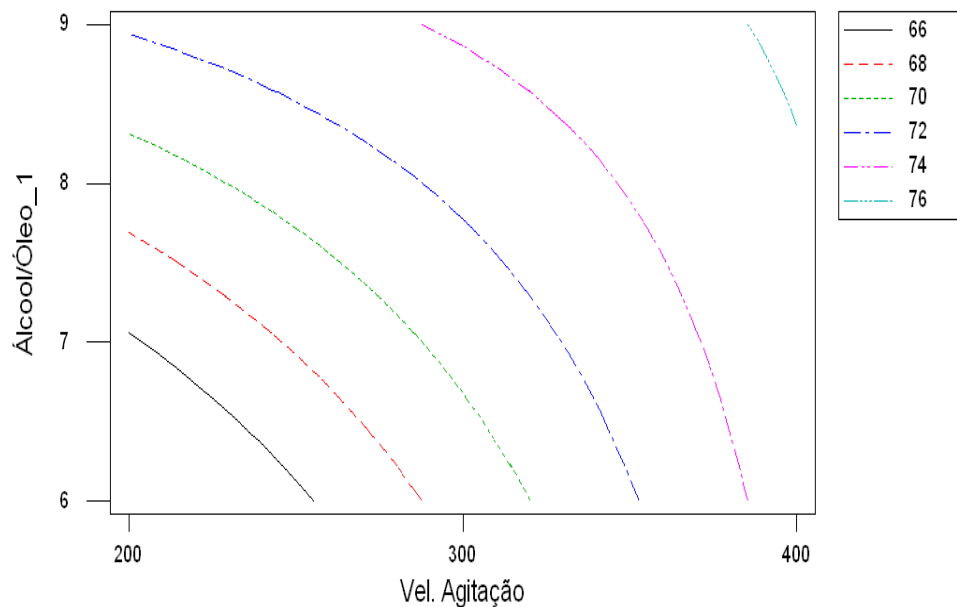


Figura 35–Análise dos impactos das variáveis vel. de agitação e razão molar álcool:óleo no rendimento da reação. Condições: Tempo de reação (0,5h e 1h) e Conc. de catalisador (1% e 2%).

Ao se relacionar a velocidade de agitação com a relação álcool:óleo(Figuras 34 e 35), observa-se que o rendimento é diretamente proporcional a estas duas variáveis, pois a conversão do óleo aumenta na medida em que os valores para as mesmas também aumenta.

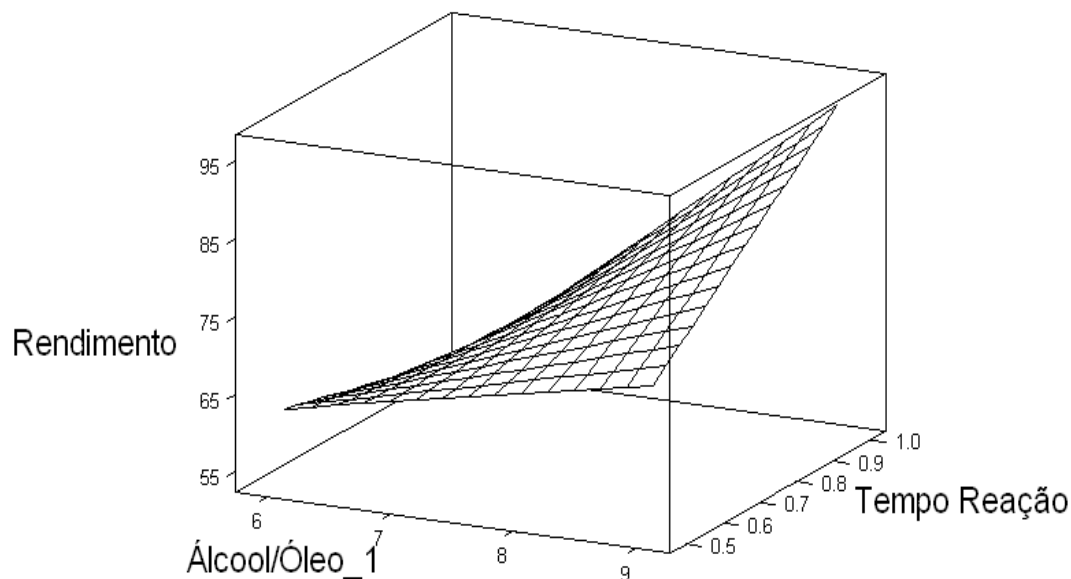


Figura 36 – Análise dos impactos das variáveis Tempo de reação e razão molar álcool:óleo no rendimento da reação. Condições: Velocidade de agitação (200 e 400 RPM), e Conc. de catalisador (1% e 2%).

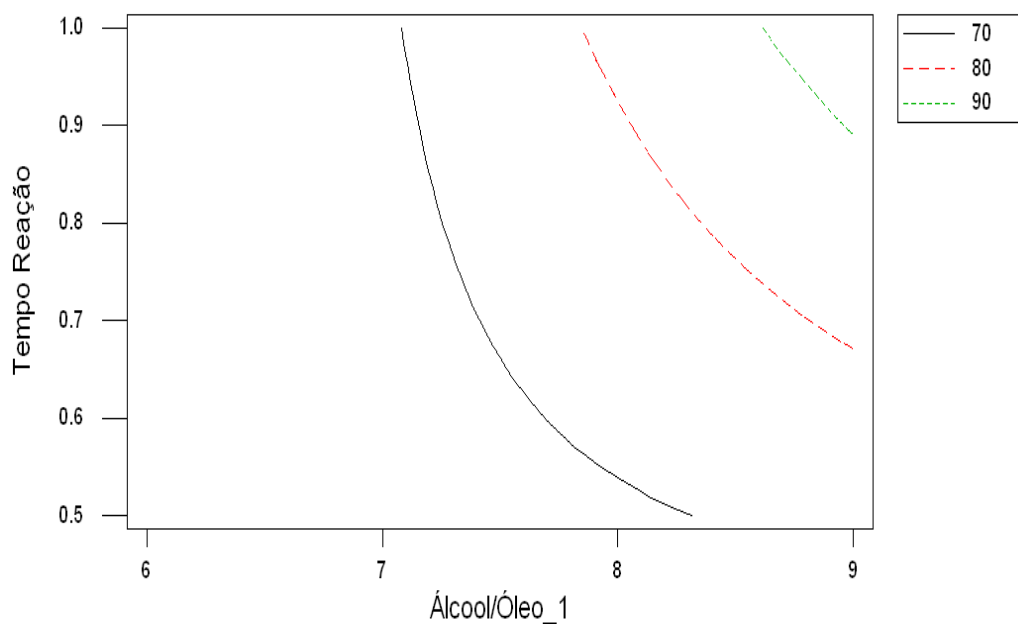


Figura 37 – Análise dos impactos das variáveis Tempo de reação e razão molar álcool:óleo no rendimento da reação. Condições: Velocidade de agitação (200 e 400 RPM) e Conc. de catalisador (1% e 2%).

A relação entre o tempo de reação e a razão álcool:óleo pode ser bem observada nos gráficos acima (Figuras 36 e 37), onde pode-se perceber que quanto maior foi o tempo de reação e a razão álcool:óleo usada, melhores foram os rendimentos da conversão obtidos.

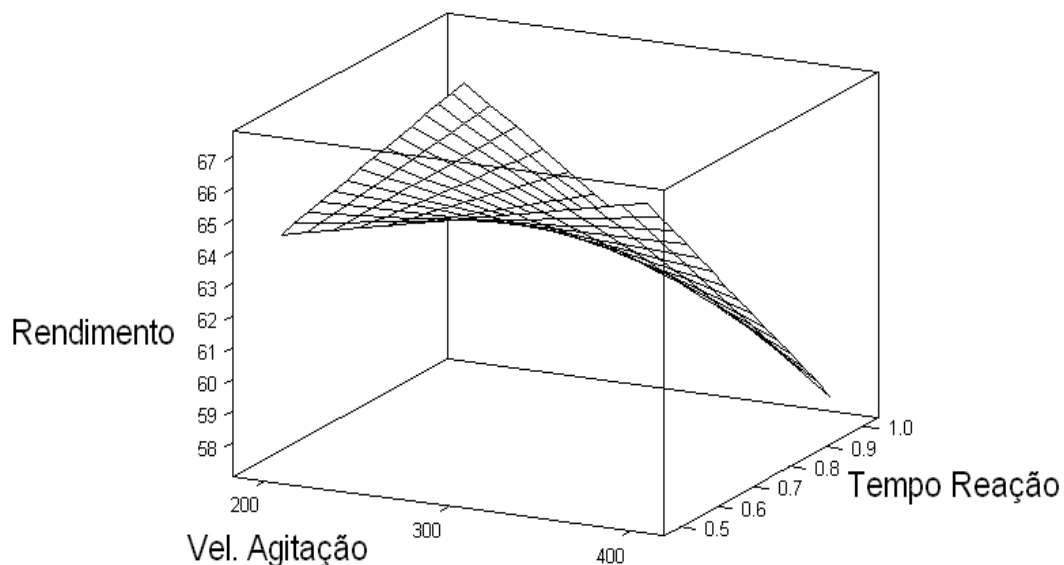


Figura 38 – Análise dos impactos das variáveis Velocidade de agitação e Tempo de reação no rendimento da reação. Condições: Razão molar álcool:óleo (6:1 e 9:1), Conc. de catalisador (1% e 2%).

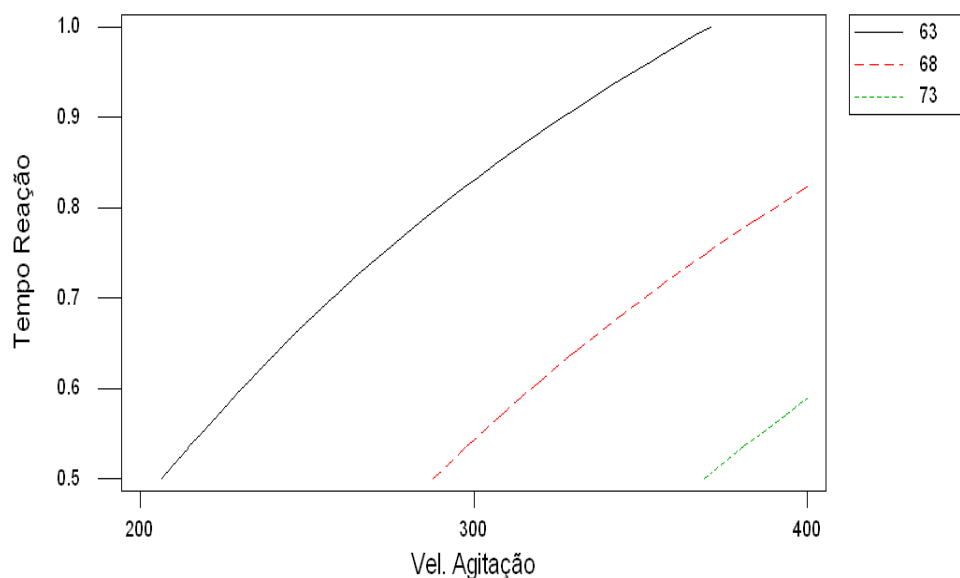


Figura 39

Análise dos impactos das variáveis Velocidade de agitação e Tempo de reação no rendimento da reação. Condições: Velocidade de agitação (200 e 400 RPM), e Conc. de catalisador (1% e 2%).

Outras variáveis que foram analisadas quanto a sua relação com os rendimentos obtidos na reação foram a velocidade de agitação e o tempo de reação (Figuras 38 e 39). Delas pode-se observar que quanto maior foi a velocidade de agitação utilizada nas reações, e quanto menor foi o tempo de reação, menores foram os rendimentos obtidos.

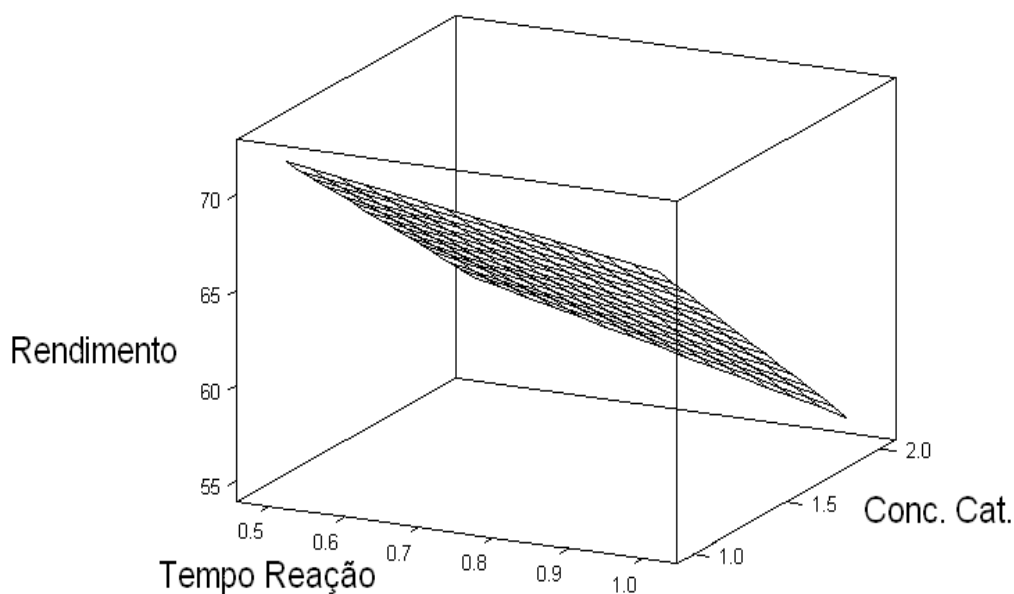


Figura 40 – Análise dos impactos das variáveis Concentração de catalisador e Tempo de reação no rendimento da reação. Condições: Razão molar álcool:óleo (6:1 e 9:1), Velocidade de agitação (200 e 400 RPM).

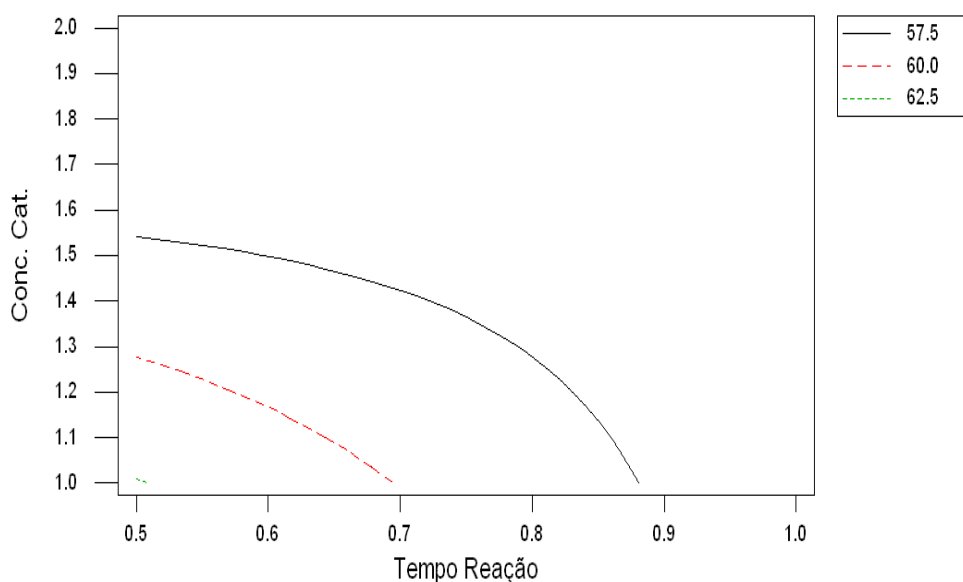


Figura 41 – Análise dos impactos das variáveis Concentração de catalisador e Tempo de reação no rendimento da reação. Condições: Razão molar álcool:óleo (6:1 e 9:1), Velocidade de agitação (200 e 400 RPM).

Uma análise sobre a relação do tempo de reação com a concentração do catalisador utilizado pode ser feita através dos gráficos acima (Figuras 40 e 41). Nelas pode-se observar que o rendimento obtido na conversão do óleo foi maior para os menores valores destas duas variáveis utilizadas, ou seja, para um tempo de 30 minutos e para uma concentração de catalisador de 1%.

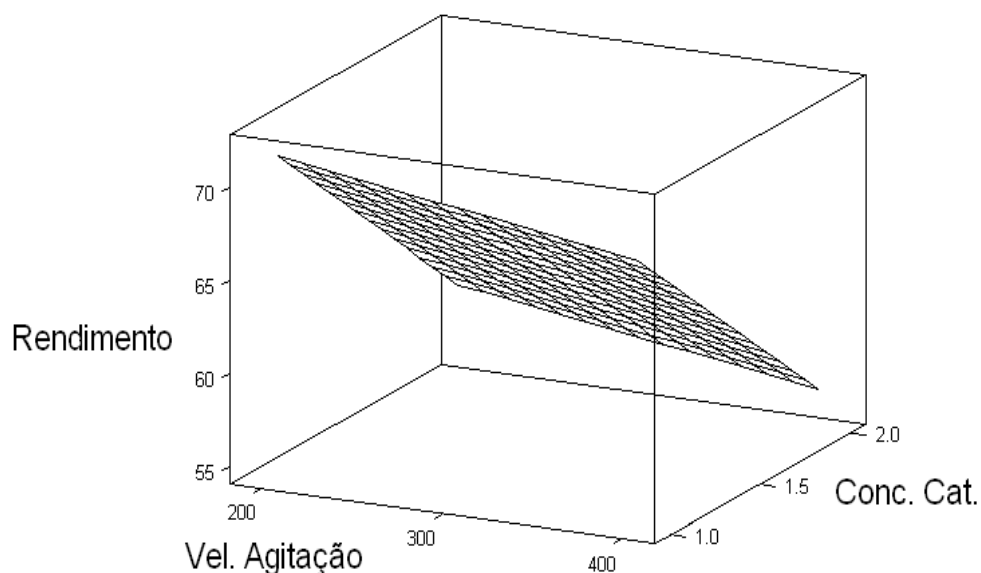


Figura 42 – Análise dos impactos das variáveis Concentração de catalisador e Velocidade de agitação no rendimento da reação. Condições: Razão molar álcool:óleo (6:1 e 9:1) e Tempo de reação (0,5h e 1h).

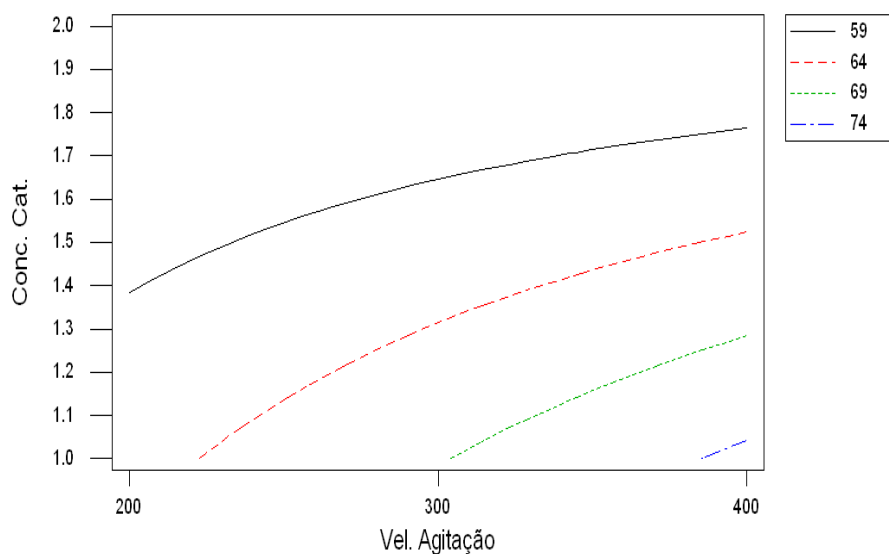


Figura 43 – Análise dos impactos das variáveis Concentração de catalisador e Velocidade de agitação no rendimento da reação. Condições: Razão molar álcool:óleo (6:1 e 9:1) e Tempo de reação (0,5h e 1h).

Os gráficos de superfície e de contorno representados nas Figuras 42 e 43, relacionam a velocidade de agitação e a concentração de catalisador utilizado na conversão do óleo de fritura em biodiesel, com o rendimento obtido na reação. Neles é possível observar que este rendimento é diretamente proporcional a velocidade de agitação e inversamente proporcional à concentração de catalisador utilizado.

Para estudar melhor a interferência das variáveis utilizadas no resultado do rendimento da reação de conversão de óleo de fritura em biodiesel, foi construído um gráfico cúbico tridimensional (Figura 44) que ilustra a relação entre todas as 16 configurações utilizadas em nossos experimentos e o rendimento obtido em cada caso.

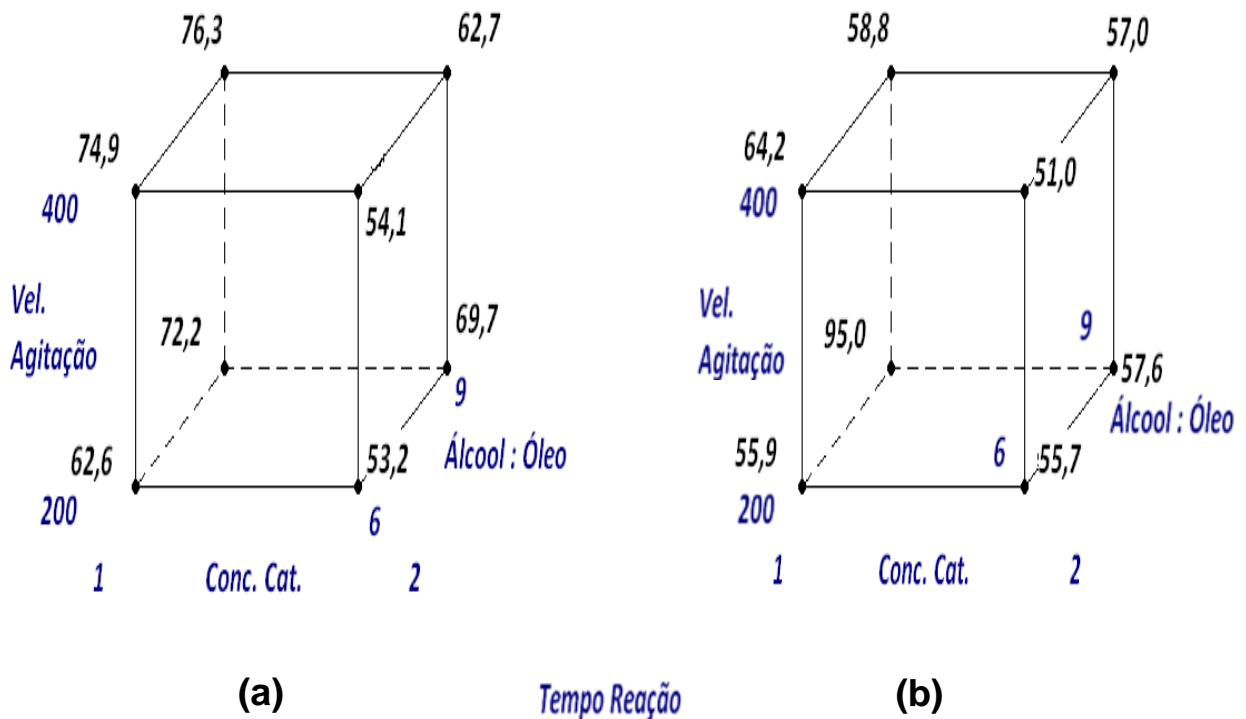


Figura 44—Análise das configurações das variáveis e rendimentos experimentais. (a) tempo de reação 0,5 h, (b) tempo de reação 1,0 h. Condições: Velocidade de Agitação(200rpm e 400 rpm), Razão molar álcool:óleo(6:1 e 9:1), Concentração de Catalisador(1% e 2%), Temperatura(60°C)

Foi possível destacar como melhor rendimento 95%, e verificar no gráfico que o mesmo foi obtido para a seguinte configuração:

- Tempo de reação= 1 hora
- Relação Álcool:óleo= 9:1
- Velocidade de agitação= 200 rpm
- Concentração de catalisador=1%

Logo, pelos resultados obtidos nos testes realizados, e após análise através dos softwares estatísticos, esta é a configuração ideal a ser trabalhada para se obter os melhores resultados de conversão do óleo de fritura em biodiesel.

4.4 MODELO ESTATÍSTICO E APLICAÇÃO À PRODUÇÃO DO BIODIESEL

Com base nos resultados de rendimento e nas configurações empregadas, foi possível determinar os coeficientes de regressão para as variáveis significativas da reação, conforme descrito na Tabela 19.

Tabela 19 – Estimativa dos coeficientes de regressão para o rendimento

Coeficientes de Regressão		
Termos	Símbolo	Coef
Constante	k	-18.6
Conc. Catalisador	[Cat]	-2.7
Vel. Agitação	N	0.2
Álcool/Óleo	m	11.1
Tempo Reação	t	22.8
Conc. Ca*Vel. Agi	[Cat]*N	0.0001
Conc. Ca*Álcool/Ó	[Cat]*m	-1
Conc. Ca*Tempo Re	[Cat]*t	-3.1
Vel. Agi*Álcool/Ó	N*m	-0.02
Vel. Agi*Tempo Re	N*t	-0.1
Álcool/Ó*Tempo Re	m*t	0.9

De onde pode-se elaborar a equação 17, para os resultados do rendimento:

$$\text{Rendimento} = -18,6 - 2,7[\text{Cat}] + 0,2N + 11,1m + 22,8t + 0,0001[\text{Cat}] * N - 1[\text{Cat}] * m - 3,1[\text{Cat}] * t - 0,02N * m - 0,1N * t + 0,9m * t$$

(17)

Comparando os rendimentos médios obtidos nos experimentos, com os rendimentos calculados a partir da equação acima. Podem ser observados resultados próximos, que apresentaram um erro médio absoluto de 6,9%, ou de 12,7% para o erro em módulo(Figura 45).

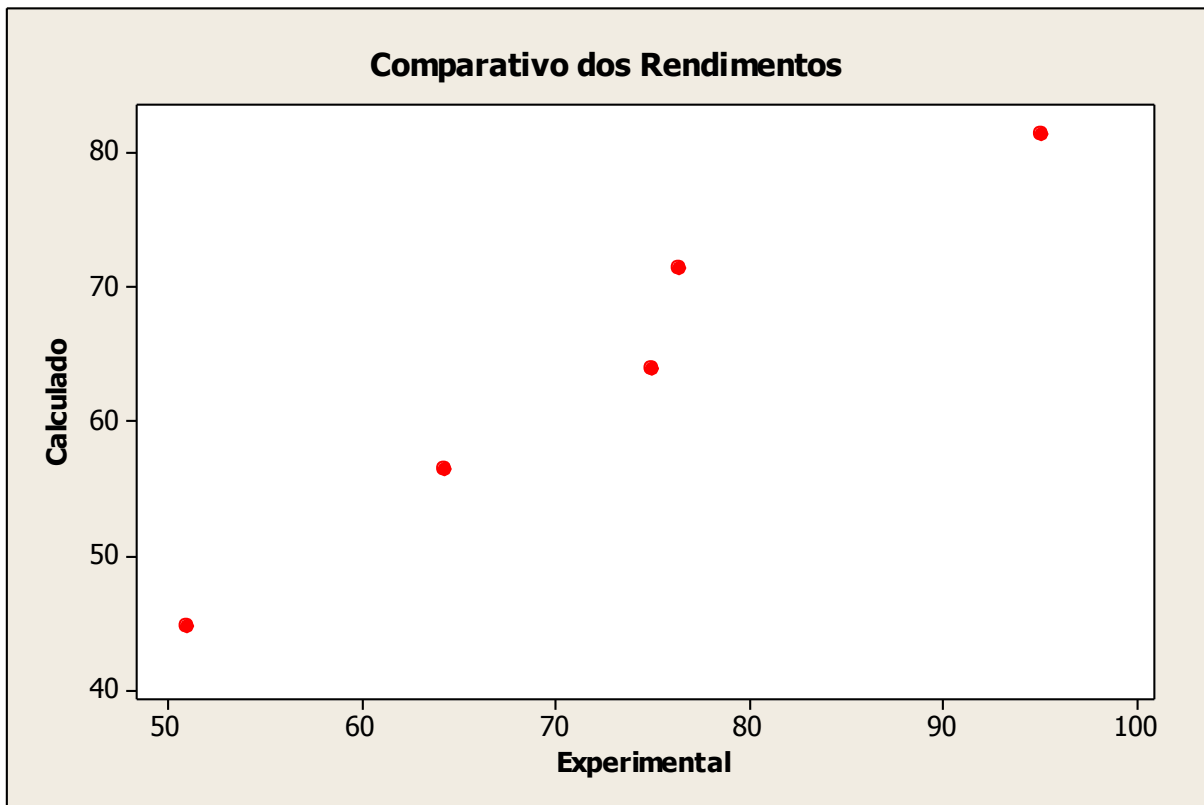


Figura 45 – Comparativo entre os rendimentos calculados e experimentais

Com o objetivo de determinar o comportamento da reação ao longo do tempo foi repetida a produção de biodiesel na melhor configuração apresentada em termos de rendimento em nossos experimentos (Configuração 5, Planejamento Experimental):

- Tempo de reação= 1 hora
- Relação Álcool:óleo= 9:1
- Velocidade de agitação= 200 rpm
- Concentração de catalisador=1%

Durante esta produção, foram coletadas amostras em intervalos de 10 em 10 minutos. Após a coleta das amostras, as mesmas foram preparadas para análises cromatográficas visando-se determinar o teor de ésteres presentes. Os resultados obtidos estão descritos na Tabela 20.

Tabela 20 – Teor de ésteres da reação ao longo do tempo. Condições: Velocidade de Agitação(200rpm), Razão molar álcool:óleo(9:1), Concentração de Catalisador(1%), Temperatura(60°C)

Amostra	Tempo (min)	Pureza (%)
1	2	24
2	6	50
3	8	68
4	10	80
5	20	75
6	30	72
7	40	74
8	50	77
9	60	90

De posse destas informações foi possível elaborar a Figura 46, que apresenta um gráfico com a evolução experimental da conversão de ésteres em função do tempo de operação.

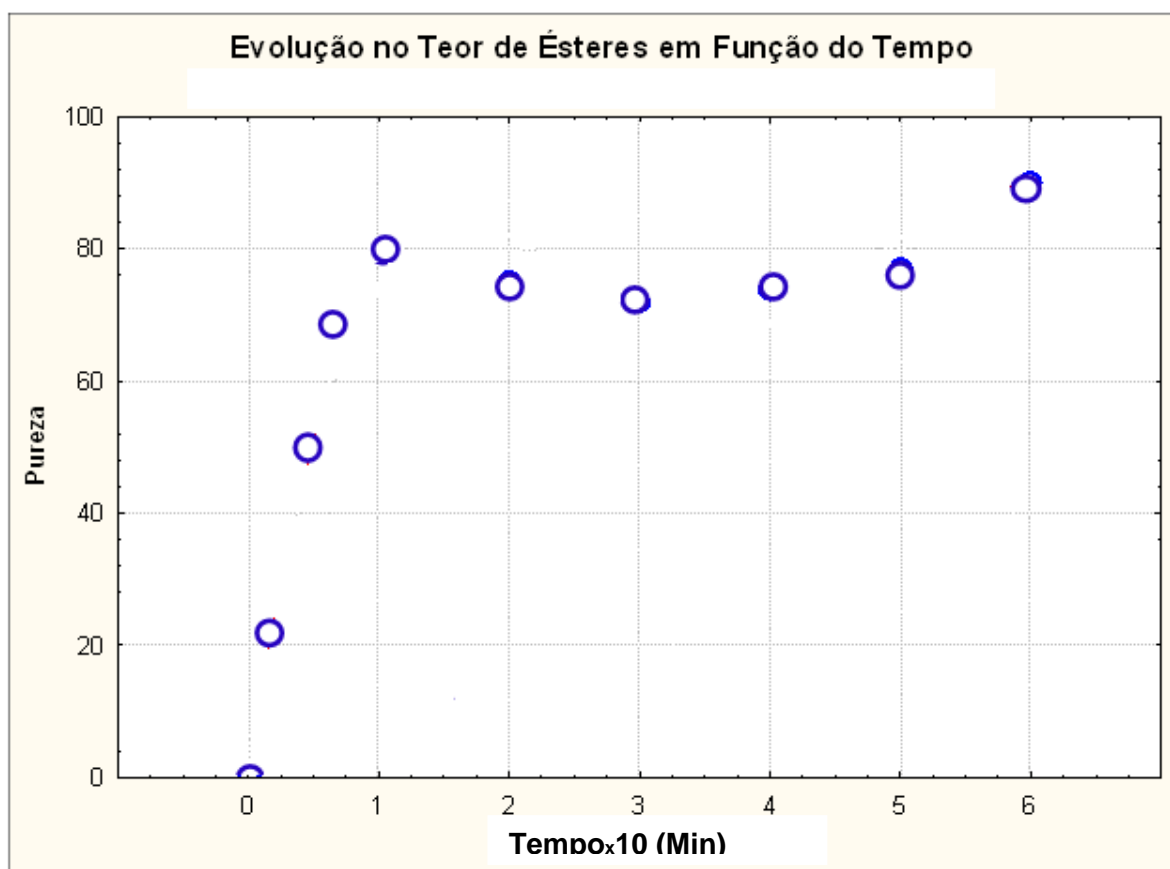


Figura 46 – Purificação da fase biodiesel. Evolução do teor de ésteres no biodiesel analisado em função do tempo de operação. Condições: Velocidade de Agitação (200rpm), Razão molar álcool:óleo (9:1), Concentração de Catalisador (1%), Temperatura (60°C)

Observa-se que altos resultados de pureza em ésteres (80%) foram obtidos nos primeiros 10 minutos da reação, sendo seguidos por uma pequena queda e posterior crescimento até que a pureza máxima de cerca de 90% foi obtida no tempo final de 60 minutos.

Após a avaliação global da reação, foi realizada uma análise da participação individual dos ésteres C18:3, C18:2, C18:1 e atribuiu-se aos demais ésteres presentes a denominação “ésteres de baixa concentração”. Com esta análise foi possível elaborar o comportamento apresentado na figura 47, onde podemos ver um comportamento semelhante ao obtido na avaliação global do biodiesel.

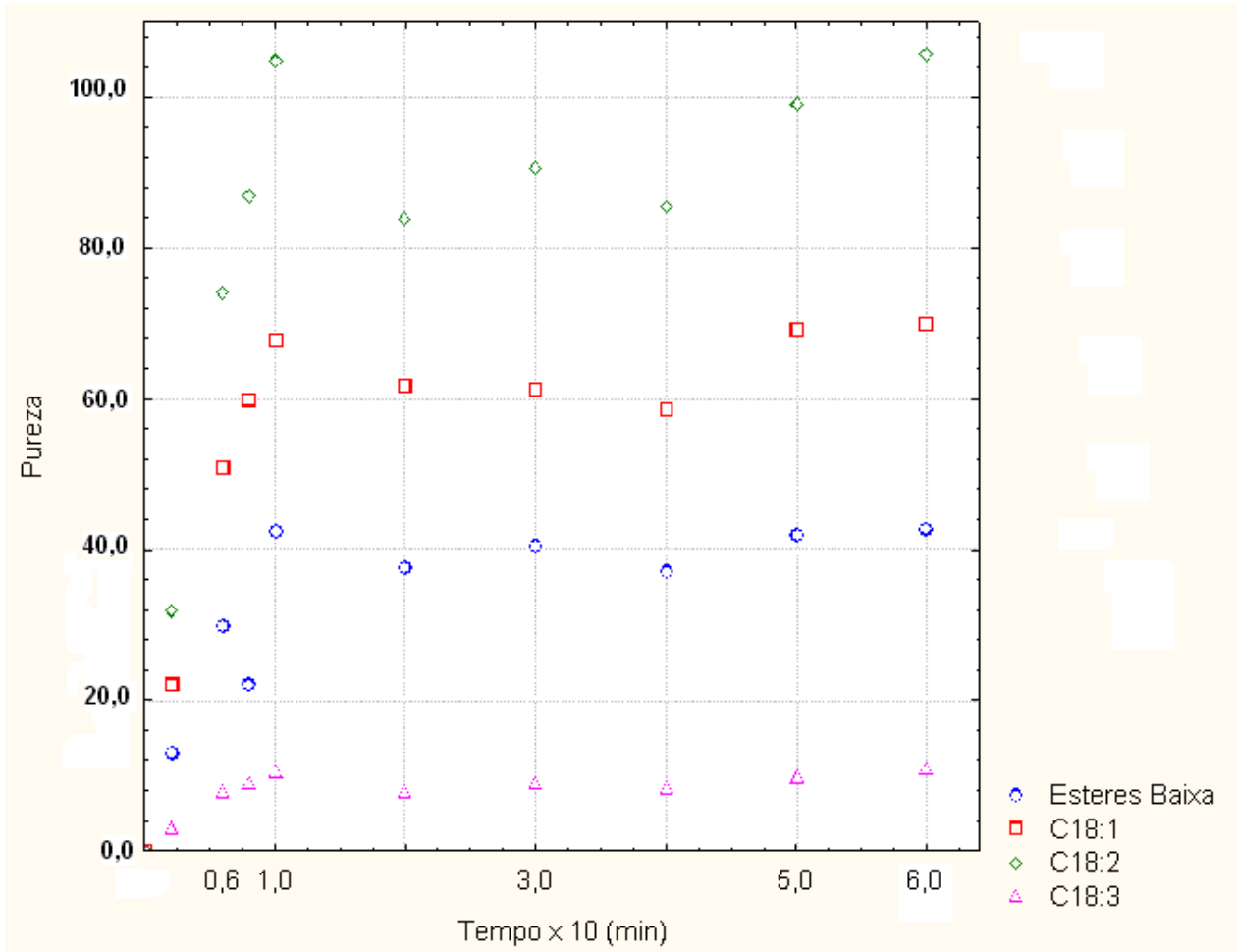
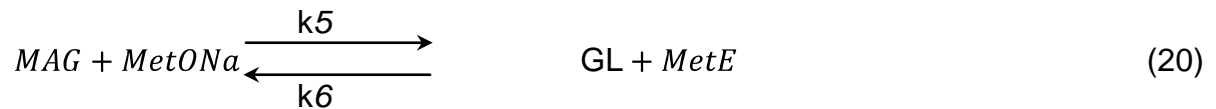
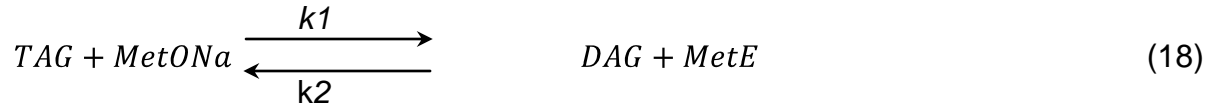


Figura 47 – Purificação da fase biodiesel. Evolução individual do teor de ésteres no biodiesel analisado em função do tempo de operação. Condições: Velocidade de Agitação (200rpm), Razão molar álcool:óleo (9:1), Concentração de Catalisador (1%), Temperatura (60°C)

4.5 CINÉTICA DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DO BODIESEL

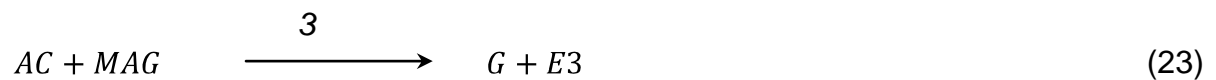
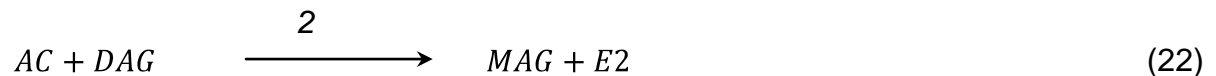
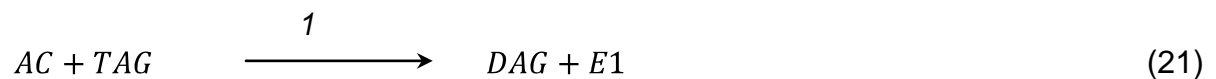
Com base nos balanços de massa do processo de transesterificação do óleo de fritura com metanol e hidróxido de sódio ($\text{ÓLEO} + \text{MetOH} + \text{NaOH} \rightarrow \text{BIOD.} + \text{GLIC.}$), foi realizado um balanço de massa considerando os reagentes alimentados, convertidos e não convertidos, e os produtos obtidos.

De forma a se quantificar o comportamento cinético do processo foram consideradas as etapas equacionadas pelas equações seguintes, precedidas pela formação do metóxido utilizado como catalisador: $\text{MetOH} + \text{NaOH} \rightarrow \text{MetONa} + \text{H}_2\text{O}$.



Considerando rápidas formações e consumos dos compostos mono e di glicerídeos, e adicionalmente, admitindo-se o direcionamento das etapas de reação para as formações dos ésteres, indica-se as etapas como praticamente irreversíveis.

Assim, as etapas da reação de produção dos ésteres que formam o biodiesel, tem suas velocidades de reação expressas por:



De onde pode-se considerar a produção total de Biodiesel como sendo:

$$\text{E1} + \text{E2} + \text{E3} = \text{Biodiesel (B)}$$

As taxas de reação para as 3 etapas podem ser representadas pelas seguintes equações:

$$r_{E1} = k_1 C_{TAG} C_{AC} = k_1 (K_C C_A C_C) C_{TAG} \quad (24)$$

$$r_{E2} = k_2 C_{DAG} C_{AC} = k_2 (K_C C_A C_C) C_{DAG} \quad (25)$$

$$r_{E3} = k_3 C_{MAG} C_{AC} = k_3 (K_C C_A C_C) C_{MAG} \quad (26)$$

Onde:

C_{TAG} = Concentração de triacilglicerol

C_{AC} = Concentração do álcool

C_{DAG} = Concentração do diacilglicerol

C_{MAG} = Concentração do monoacilglicerol

C_C = Concentração do catalisador

C_B = Concentração do Biodiesel

Como a concentração do catalisador é expressa por:

$$C_{C0} = C_C + C_{E1} + C_{E2} + C_{E3} = C_C + C_B$$

$$C_C = C_{C0} - C_B \quad (27)$$

Substituindo-se a expressão 26 nos dados das expressões 23, 24 e 25, com $k'_m = \eta k_m K_C C_A$; $m = 1, 2, 3$, e η um fator de eficiência, devido a possibilidade de ocorrência de limitações decorrentes dos efeitos de transferência de massa entre as fases álcool e óleo, obtém-se:

$$r_{E1} = k_1'(C_{C0} - C_B)C_{TAG} \quad (28)$$

$$r_{E2} = k_2'(C_{C0} - C_B)C_{DAG} \quad (29)$$

$$r_{E3} = k_3'(C_{C0} - C_B)C_{MAG} \quad (30)$$

Considerando-se as taxas de produção de biodiesel como a soma das taxas das equações 27, 28 e 29 obtém-se as equações globais para a reação:

$$r_B = r_{E1} + r_{E2} + r_{E3} \quad (31)$$

$$r_B = (C_{C0} - C_B) \left[k_1' C_{TAG} + k_2' C_{DAG} + k_3' C_{MAG} \right] \quad (32)$$

Admitindo-se $k_m = k$; $m = 1, 2, 3$ a expressão 31 resulta em:

$$r_B = (C_{C0} - C_B)k' [C_{TAG} + C_{DAG} + C_{MAG}] \quad (33)$$

O balanço de reagentes e produtos resulta em,

$$C_A^0 + C_{TAG}^0 = C_{TAG} + C_{DAG} + C_{MAG} + C_G + C_B \quad (34)$$

$$C_{TAG} + C_{DAG} + C_{MAG} = (C_A^0 + C_{TAG}^0) - (C_G + C_B) \quad (35)$$

A Equação 32 torna-se:

$$r_B = k'(C_{C0} - C_B) [(C_A^0 + C_{TAG}^0) - (C_G + C_B)] \quad (36)$$

Balanço de massa no reator de mistura

Elaborando um balanço de massa para o biodiesel produzido, toma-se a concentração dos ésteres somados em mol/L, indicando que o biodiesel produzido fica acumulado no reator.

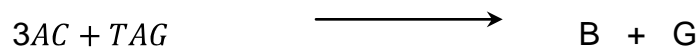
$$V_M r_B = \frac{dn_B}{dt} \quad (37)$$

Em que r_B (mol/L.s) é a taxa de produção do biodiesel e V_M o volume da mistura óleo e álcool. De outra forma tem-se,

$$r_B = \frac{d\left(\frac{n_B}{V_M}\right)}{dt} \quad (38)$$

$$\frac{dC_B}{dt} = k'(C_{C0} - C_B) [C^0_A + C^0_{TAG}] - (C_G + C_B) \quad (39)$$

Sendo a reação global caracterizada pelas seguintes razões molares:



Tem-se em termos da variável de evolução da reação (x), considerando o excesso do álcool, que $C_{TAG} = C^0_{TAG} - x$, $C_B = x$ e $C_G = x$.

A seguinte Equação 40 substitui a Equação 38.

$$\frac{dx}{dt} = k'(C_{C0} - C_B) [C^0_A + C^0_{TAG}] - (x + x) \quad (40)$$

$$\frac{dx}{dt} = k'(C_{C0} - x) \left[C^0_A + C^0_{TAG} - (2x) \right] \quad (41)$$

Atribuindo-se os valores abaixo para α e β :

$$C_{C0} = \alpha \quad (42)$$

$$C^0_A + C^0_{TAG} = \beta \quad (43)$$

Substituindo-se na Equação 40 e resolvendo, obtém-se na forma integrada:

$$f(x) = \ln \frac{\left(\frac{\alpha}{\alpha - x} \right)^A}{\left(\frac{\beta - 2x}{\beta} \right)^{2B}} = k't \quad (44)$$

Conhecendo-se α e β calculados a partir das equações 42 e 43, os valores para A e B determinados a partir da equação 41, assim como os resultados obtidos para a concentração do biodiesel ao longo da reação, é possível realizar um ajuste do modelo tomando-se $f(x)$ em função do tempo.

Na figura 48 se observam 2 comportamentos ao longo do tempo: No primeiro momento, que vai do tempo 0 até 10 minutos de reação, constata-se um crescimento mais vertiginoso. No segundo momento, que vai do tempo 20 minutos até o final da reação, observa-se inicialmente uma leve redução seguida pela volta do aumento da concentração de biodiesel produzido, porém quando comparada com a primeira fase observa-se uma redução na inclinação da reta, o que implica em um aumento mais lento da concentração de biodiesel.

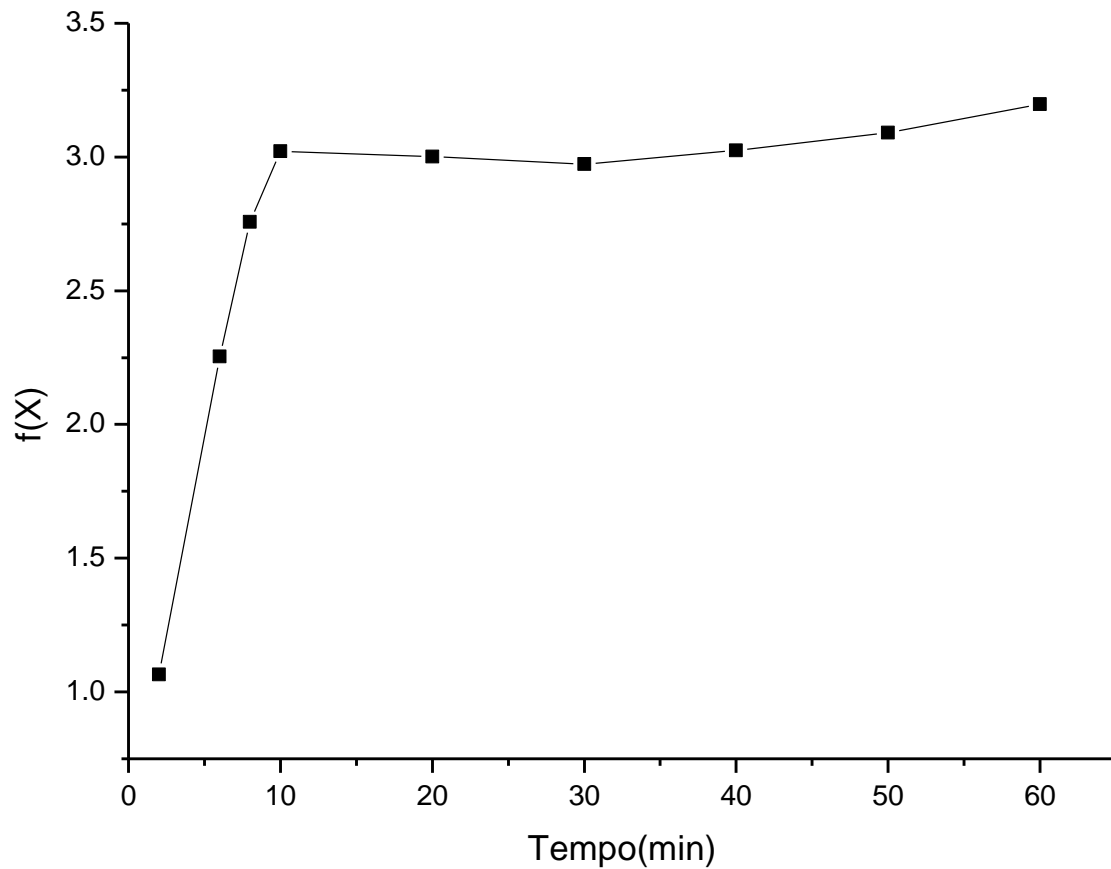


Figura 48 - Cinética do processo de produção de biodiesel de óleo de fritura. Condições: Velocidade de Agitação(200rpm), Razão molar álcool:óleo(9:1), Concentração de Catalisador(1%), Temperatura(60°C)

Uma análise individualizada de cada momento da reação e o comportamento das retas pode ser observado nas figuras 49 e 50. Nestes gráficos identificamos claramente o comportamento apresentado durante a reação de transesterificação. Na primeira etapa vemos um aumento da produção de biodiesel mais intenso representado por uma maior inclinação da reta e na segunda metade observa-se uma estabilidade na concentração do biodiesel.

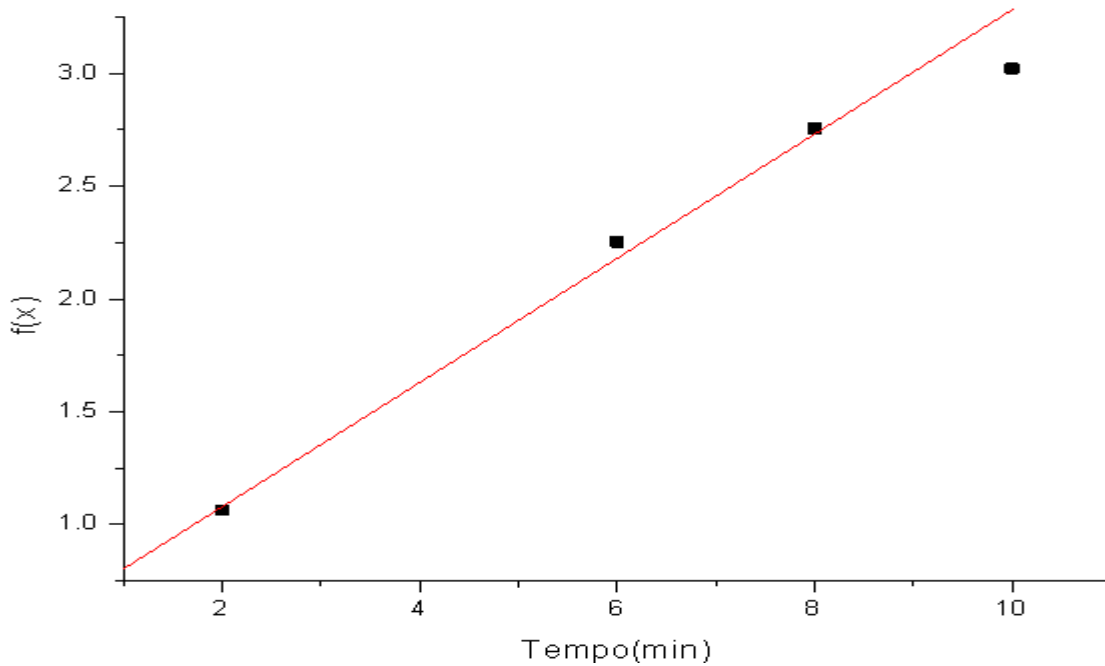


Figura 49 - Cinética do processo de produção de biodiesel de óleo de fritura. Condições: Tempo (0 a 10 minutos), Velocidade de Agitação(200rpm), Razão molar álcool:óleo(9:1), Concentração de Catalisador(1%), Temperatura(60°C)

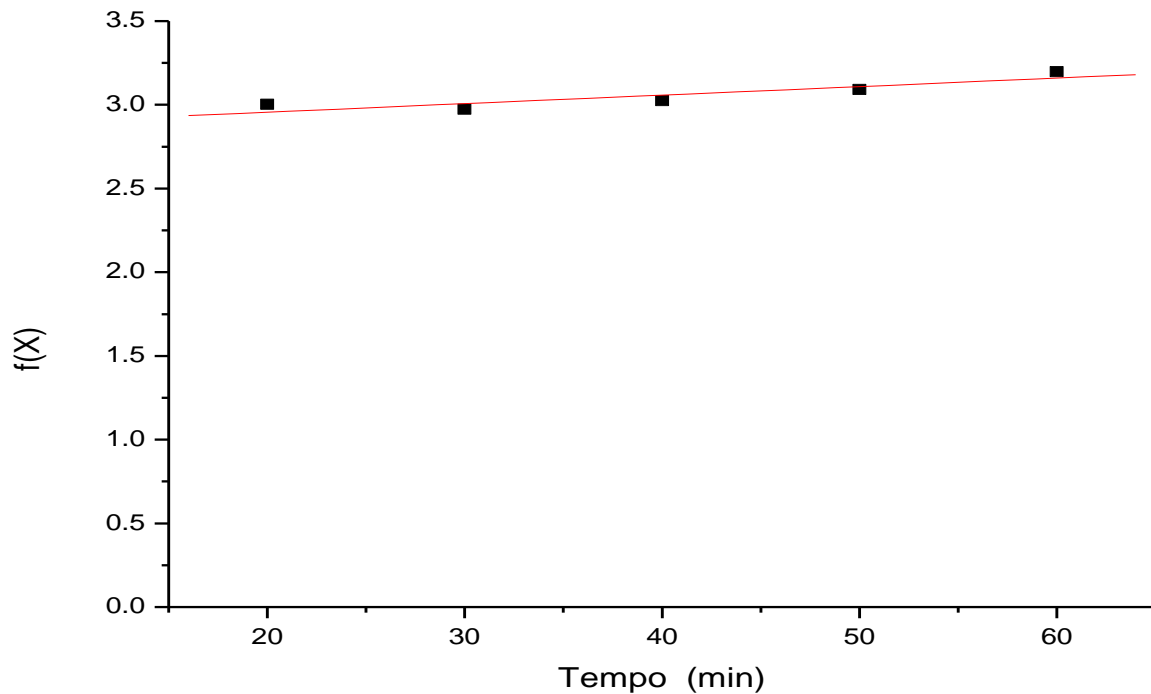


Figura 50 -Cinética do processo de produção de biodiesel de óleo de fritura. Condições: Tempo (20 a 60 minutos), Velocidade de Agitação(200rpm), Razão molar álcool:óleo(9:1), Concentração de Catalisador(1%), Temperatura(60°C)

Comparando-se o comportamento da pureza do biodiesel obtida ao longo do tempo (Figura 46) com os resultados da cinética da reação de transesterificação (Figura 47), se pode descrever a reação de forma que nos primeiros 10 minutos já conseguimos uma boa produtividade com uma pureza crescente, até chegar-se na ordem de 80%. Após este tempo seguimos com uma leve redução na produtividade e na pureza dos produtos obtidos, este fato pode ser justificado pelos impactos da transferência de massa no sistema reacional. Por fim observamos a conclusão da reação com um pequeno crescimento na produtividade e com o aumento da pureza do biodiesel até o ponto máximo obtido na transesterificação.

5. CONCLUSÕES

Após a realização deste trabalho e análise dos resultados obtidos, podemos listar as seguintes considerações finais:

O Rendimento máximo para a transesterificação de ésteres utilizando-se como matéria-prima óleo residual de fritura foi obtido através da configuração de operação que envolve um Tempo de reação de 1 hora, Razão molar Álcool/óleo de 9:1, Velocidade de agitação do sistema igual a 200 rpm e Concentração do catalisador NaOH de 1%. Com estes parâmetros foi obtido um rendimento igual a 95%.

Por outro lado, quando realizamos uma análise dos resultados levando-se em consideração o consumo de matérias-primas, a configuração 7 (que utiliza 1% de catalisador e uma razão molar álcool:óleo de 6:1) merece um destaque especial, pois obteve um rendimento de 74,9% requerendo um custo operacional menor.

Uma outra configuração que merece destaque foi a configuração 3, que reduz o tempo de reação para apenas 30 minutos e obtém resultados de rendimentos na ordem de 76,3%, fator que em escala industrial pode ser determinante na escolha do processo a ser seguido.

As variáveis que exercem maior influência no rendimento da reação de transesterificação são a Concentração do Catalisador e a Relação Álcool:óleo. Analisando as interações existentes entre as quatro variáveis estudadas e as médias dos rendimentos obtidos para cada configuração, podemos afirmar que para os parâmetros definidos neste estudo as seguintes relações existiram: O rendimento da reação é diretamente proporcional à razão molar álcool:óleo, ao tempo de reação e é inversamente proporcional à concentração do catalisador usado. Com relação à velocidade de agitação, o melhor rendimento foi obtido para a velocidade de agitação, porém quando esta variável é analisada em conjunto com as demais, os melhores resultados são associados a maiores velocidades de agitação.

Observa-se ainda no que se refere à cinética da reação, que altos resultados de pureza em ésteres (80%) foram obtidos nos primeiros 10 minutos da reação, sendo seguidos por uma evolução crescente nos níveis mais altos até que a pureza máxima de cerca de 90% foi obtida no tempo final de 60 minutos. Por outro lado a mesma reação quando avaliada em função da razão molar dos produtos obtidos, apresenta o

um comportamento ascendente com pico de concentração no final do processo reacional.

A produção de biodiesel a partir de óleos de fritura se apresenta como uma rota viável para o direcionamento deste resíduo, garantindo o desenvolvimento sustentável e reduzindo os impactos ambientais provocados pelo homem. Além disso, serve como uma matéria-prima complementar à produção nacional de biodiesel, tão dependente de oleaginosas.

6. SUGESTÕES PARA PRÓXIMOS TRABALHOS

Baseado nos resultados obtidos neste estudo e nas conclusões referentes ao mesmo, as seguintes sugestões para trabalhos futuros são propostas:

- Analisar a Qualidade do biodiesel produzido referentes aos parâmetros da ANP;
- Realizar testes em motores, comparando os resultados obtidos pelo uso de mistura do diesel com o biodiesel proveniente de óleo de fritura e com o uso do óleo diesel comercial;
- Desenvolver estudos de Viabilidade Econômica e Operacional para a produção em maior escala do biodiesel a partir de óleos de fritura, analisando as questões interdisciplinares deste processo. Por exemplo coleta, armazenamento, transporte, tratamento, produção e controle de qualidade.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS(ANP). **Dados Estatísticos**. Página eletrônica <http://www.anp.gov.br> - Acessado em 20/11/2012.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO. **Resolução nº 42**. Brasil, 2005.

BEJAN, C. C. **Óleo de Fritura como Matéria-Prima Alternativa na Produção de Biodiesel em Pernambuco**. UFRPE. Recife, 2010

CANDEIA, R. A., **Biodiesel de Soja**: Síntese, Degradação e Misturas Binárias, Tese de Doutorado, UFPB, 2008.

CASTELLANELLI, C.; MELLO, C. L.; RUPPENTHAL, JANIS, E.; HOFFMANN, R. **Óleos comestíveis: o rótulo das embalagens como ferramenta informativa**. I Encontro de Sustentabilidade em Projeto do Vale do Itajaí, 2007.

CÂMARA, G. M. S. **Biodiesel Brasil - estado atual da arte**. Disponível em: <http://199.236.68.59/cib3/pdf/biodiesel_brasil.pdf>. Acesso em: 18/12/2012.

CHRISTOFF, P. **Produção de biodiesel a partir do óleo residual de fritura comercial. Estudo de caso: Guaratuba, litoral paraense**. Dissertação de Mestrado – Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento - LACTEC, Programa de Pós-Graduação em Desenvolvimento de Tecnologia, 2006.

CORDEIRO, C. S.; Ramos, L. P. **Em Biodiesel in South America**; J.V., eds.; AOCS Press: Linois, 2010

COSTA, **Viabilidade da utilização de óleo de fritura para fabricação de biodiesel e demais produtos**. VII Congresso Nacional de Excelência em Gestão. Rio de Janeiro, 2011.

COSTA NETO, P. R. et al . Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras. **Química. Nova**, v. 23, 2000.

COSTA, B. J.; OLIVEIRA, S. M. M. **Dossiê técnico: óleo de soja**. Curitiba: 2006. Disponível em: <www.sbrt.ibict.br>. Acesso em: 15/01/2010.

CORTEZ, J. W.; GROTTA, D. C. C. **Consumo de combustível de trator agrícola funcionando com biodiesel etílico de óleo residual**. In: Congresso brasileiro de plantas oleaginosas, óleos, gorduras e biodiesel. Lavras, 2008.

DABDOUB, M.J., **Biodiesel em casa e nas Escolas: Programa coleta de óleos de fritura**. Laboratório de Desenvolvimento de Tecnologias Limpas- Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto- SP, 2006.

DIASAKOU, M.; LOULOUDEI, A.; PAPAYANNAKOS. N. Kinetic of noncatalytic transesterification of soybean oil. **Fuel**, v. 77, n. 12, p. 1297- 1302, oct, 1998.

DUARTE, W. K.C; SILVA, J. G.; TORRES, E. A.; KALID, R.A. **Avaliação dos parâmetros para produção de biodiesel a partir de óleos e gorduras residuais**. XVII COBEQ. Recife, 2008

ENCINAR, J. M.; GONZALEZ, J. F.; RODRIGUEZ-REINARES, A. Biodiesel from used frying oil. Variables affecting the yields and characteristics of the biodiesel. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 44, p. 5491–5499, 2005.

FELIZARDO, P.; CORREIA, M. J. N.; RAPOSO, I.; MENDES, J. F.; BERKEMEIR, R.; BORDADO, J. M. Production of biodiesel from waste frying oils, **Waste Management**, 26, 2006.

FERNANDES, R. K. M.; PINTO, J. M. B.; MEDEIROS, O. M.; PEREIRA, C. A. **Biodiesel a partir de óleo residual de fritura: alternativa energética e desenvolvimento sócio-ambiental**. XXVIII Encontro Nacional de Engenharia de Produção, Rio de Janeiro – RJ, 2008.

FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. S.; SCABIO, A. Biodiesel de soja - taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia. **Química Nova**, v.28, n.1, pp. 19-23, 2005.

FERRARI, R. A.; SCABIO, A.; OLIVEIRA, V. S.; BIODIESEL PRODUCTION AND ITS USE AT UEPG. **Ciências Exatas da Terra**, 2004.

FREEDMAN, B.; PRYDE, E.H.; MOUNTS, T.L. Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils. **The Journal of American Oil Chemical Society**, v. 61, n. 10, p. 1638-1643, 1984.

FREEDMAN, B.; BUTTERFIELD, R.; PRYDE, E.H. Transesterification kinetics of soybean oil. **The Journal of American Oil Chemical Society**, v. 63, n. 10, p. 1375-1380, 1986.

FILHO, J. B. S., **Produção de Biodiesel Etílico de Óleos e Gorduras Residuais (OGR) em Reator Químico de Baixo Custo**, Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

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

HARTMAN, L.; LAGO, B. C. A. **Rapid preparation of fatty acids methyl esters from lipids**. Laboratory Practice, vol. 22. Londres, p. 475-477, 1973.

KNOTHE, G.; VAN GERPEN, J.; KRAHL, J.; RAMOS, L.P.; **Manual de Biodiesel**, EditoraEdgardBlücher, 2006.

KUSDIANA, D.; SAKA, S.; Kinetics of transesterification in rapeseed oil to biodiesel fuel as treated in supercritical metanol. **Fuel** v.80, 2001.

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

LOPES, B. S.; CRUZ. R. S. **Biodiesel etílico proveniente de óleo de soja residual**. Anais do 10º Seminário de Iniciação Científica da UESC, p. 195. Seminário de Iniciação Científica – UESC. Ilhéus, 2004.

MA, F.; HANNA, M. Biodiesel production: a review. **Bioresource Technology**, v.70, 1999.

MARIN, M. P. A.; BERTEVELLO, L. C.; BARBOSA, E.; ROSENCRANTZ, L. H.; ZANCO, N. A. **Influência das variáveis de processo na transesterificação do óleo de mamona**. XVII COBEQ. Recife, 2008.

MEHER, L.C.; SAGAR, D.V. e NAIK, S.N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification – a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 10, n. 3, 2006.

MENDONÇA, D. R.; MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; ALMEIDA, R. M.; SILVA, J. P. V. **Emprego do catalisador dibutildiacetato de estanho (DBTDA) na metanólise do óleo de soja**: efeitos de diferentes temperaturas e sistemas reacionais na atividade catalítica. XVII COBEQ. Recife, 2008.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA, **Balanço Energético Nacional 2011**. Disponível em: <www.mme.gov.br>. Acesso em: 15/12/2012

MORANDIM, A. A.; COMPRI, I. G.; SOARES, R. O.; TORRES, R. B. **Produção de biodiesel através da reação de transesterificação do óleo de fritura via catálise básica utilizando-se metanol**. XVII COBEQ. Recife, 2008.

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

MOTHÉ, C.G e AZEVEDO, A.D.; **Análise Térmica de Materiais**, I Editora, São Paulo, 2002.

NETO, P. R. C.; ROSSI, L. F.S.; ZAGONEL, G. F.; RAMOS, L. P. – Produção de biocombustível Alternativo ao Óleo Diesel Através da Transesterificação de Óleo de Soja Usado em Frituras - **Química Nova**, 23, 2000.

NEVES, L. P., **Boletim mensal de biodiesel**, AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. SRP . 2012.

PARENTE, E. J. S. **Biodiesel: uma aventura tecnológica num país engraçado**. Tecbio, 2003.

PENTEADO, M. C. P. S. **Identificação de gargalos e estabelecimento de um plano de ação para o sucesso do Programa Brasileiro do Biodiesel**. Dissertação de Mestrado. Mestrado Profissional em Engenharia Automotiva - USP, 2005

PEREIRA, F. A.; LOPES, A. C. O.; SOLETTI, J. I.; CARVALHO, S. H. V. **Estudo do Processo de Purificação do Biodiesel de Amendoim Empregando a Técnica do Planejamento Experimental**. XVII COBEQ. Recife, 2008.

PEREIRA, R. G.; OLIVEIRA, C. D.; OLIVEIRA, J. L.; OLIVEIRA, P. C. P; FELLOWSC, C. E.; PIAMBA, O. E. Exhaust emissions and electric energy generation in a stationary engine using blends of diesel and soybean biodiesel. **Renewable Energy**, v. 32, n. 14, , 2007.

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

RAMOS, L. P.; DOMINGOS, A. K.; KUČEK, K. T.; WILHELM, H. M.; Biodiesel: um projeto de sustentabilidade econômica e sócio-ambiental para o Brasil. **Biotecnologia, Ciência e Desenvolvimento**, v. 31, 2003.

REDA, S. Y.; CARNEIRO, P. I. B.; Óleos e Gorduras: Aplicações e Implicações; **Revista Analytica**, nº 27, fevereiro/março, 2007.

SANTOS, A. F. X. G.; **Catalisadores Heterogêneos para a Produção de Biodiesel** - Dissertação de Mestrado, Engenharia do Ambiente IST, 2007

SANTOS, Chico. Gargalos do biodiesel preocupam BNDES, 2010. Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com/noticias/biodiesel/gargalos-biodiesel-preocupam-bndes.htm>>. Acesso em: 17 jul, 2010.

SCHAEFFER, R.; SZKLO, A. S.; CIMA, F. M.; MACHADO, G.; Indicators for sustainable energy development: Brazil's case study. **Natural Resources Forum**, v.29, p. 284-297, 2005.

SCHUCHARDT, U.L.F.; SERCHELI, R.; VARGAS, R.M. Transesterification of Vegetable Oils: a Review. **J. Braz. Chem. Soc.** V. 9, 1998.

SCHULER, A. R. P. **Controle Estatístico**. 9. ed. Cidade Universitária: Editora Universitária, 2011

SCHULER, A.R. P. **Processo de transesterificação metálica alcalina de óleos vegetais e gorduras animais e caracterização quantitativa de biodieseis**, Tese de Doutorado, Engenharia Química - UFPE, 2010.

SILVA, J. P. V. **Emprego do catalisador dibutildiacetato de estanho (DBTDA) na metanólise do óleo de soja**: efeitos de diferentes temperaturas e sistemas reacionais na atividade catalítica. XVII COBEQ. Recife, 2008.

SILVA FILHO, J. B. da. **Produção de biodiesel etílico de óleos e gorduras residuais (OGR) em reator químico de baixo custo**. Dissertação de Mestrado em Engenharia - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Manaus, 2010.

SIQUEIRA CAMPOS, C. E. P.; MARQUES, L. G. C.; ROCHA, R. S.; PEREIRA, R. D. P.; SANTOS NETTO, A. C. **Estudo da influência de variáveis operacionais na produção de éster a partir de óleo de palma**. XVII COBEQ. Recife, 2008.

SUAREZ, P. A.; SANTOS, A. L. F.; RODRIGUES, J. P.; ALVES, M. B. Biocombustíveis a partir de óleos e gorduras: desafios tecnológicos para viabilizá-los. **Química Nova**, v. 32, n. 3, 2009.

SRIVASTAVA, A.; PRASAD, R. Triglycerides-based Diesel Fuels. **Pergamon – Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 2000.

TRENBERTH, K.E. **Mudanças Climáticas**. Scientific American Brasil, ano 6 nº 63, 2007

ZAHER, F. A.; MEGAHED, O. A.; EL KINAWY, O. S. Utilization of used frying oil as diesel engine fuel. **Energy Sources**, v. 25, p. 819-826, 2003.