



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE - UFCG
CENTRO DE EDUCAÇÃO E SAÚDE - CES
UNIDADE ACADÊMICA DE EDUCAÇÃO - UAE
CURSO LICENCIATURA EM QUÍMICA

**CARACTERIZAÇÃO E ESTABILIDADE TÉRMICA DE BIODIESEL DE ÓLEO DE
FRITURA**

CUITÉ – PB
2010

RODRIGO DIAS DE BIVAR DA CÂMARA DANTAS

CARACTERIZAÇÃO E ESTABILIDADE TÉRMICA DE BIODIESEL DE ÓLEO DE FRITURA

Monografia apresentada ao Curso de Licenciatura em Química da Universidade Federal de Campina Grande como forma de obtenção do Grau de Licenciado em Química

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Marta Maria da Conceição

CUITÉ - PB

2010



D192c Dantas, Rodrigo Dias de Bivar da Camara.
Caracterizacao e estabilidade termica de biodiesel de
oleo de fritura. / Rodrigo Dias de Bivar da Camara Dantas.
- Cuite: [s. n.], 2010.
57 fl. il. color. tab. graf. fig.

Orientadora Dra. Marta Maria da Conceicao.
Monografia do Curso de Licenciatura em Quimica.
Disponivel em CD.

1. Biodiesel. 2. Oleo de fritura. 3. Combustivel
alternativo. 4. Biodiesel - producao. 5. Oleo de fritura -
analise. I. Conceicao, Marta Maria da. II. Universidade
Federal de Campina Grande. III. Centro de Educacao e Saude.
IV. Titulo

CDU 665.75

RODRIGO DIAS DE BIVAR DA CÂMARA DANTAS

**CARACTERIZAÇÃO E ESTABILIDADE TÉRMICA DE BIODIESEL DE ÓLEO DE
FRITURA**

Monografia apresentada ao Curso de Licenciatura em Química, para obtenção do grau de
Licenciado em Química pela Universidade Federal de Campina Grande

Aprovada em ___/___/___

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr.ª. Marta Maria da Conceição/UFCG/CES

Orientadora

Prof.ª Dr.ª. Roberlúcia Araújo Candeia

Examinadora Externa/UFCG/CFP

Prof.ª Dr.ª. Cláudia Patrícia F. Santos

Examinadora Interna/UFCG/CES

DEDICATÓRIA

Aos meus pais José Ronilson Dantas e Silzete Dantas da Câmara, pela educação, dedicação e incentivo nessa fase do curso de graduação e durante toda minha vida.

A minha querida Tia Cristina, que dedicou parte de sua vida cuidando de mim e de meus irmãos, estando sempre presente em todos os momentos de minha vida, sem ela jamais alcançaria essa conquista. Seu amor, amizade, companheirismo sempre foi absoluto, em todas as etapas de minha vida.

UFGD - 2021 - UFGA

AGRADECIMENTOS

A Deus por ter me dado coragem e motivação para enfrentar e vencer todos os obstáculos;

Aos meus pais, familiares e a Regia, por apoiarem minhas decisões e investir em minha educação;

A Mônica por todo seu amor, carinho e principalmente por estar sempre ao meu lado dando forças, conselhos e incentivos para concretização deste trabalho;

A minha tia Rossana e seu esposo Alexandre pelo incentivo e apoio durante essa jornada;

A minha orientadora Prof^a Dr^a Marta Maria da Conceição pelo profissionalismo, ensinamentos, orientações e sugestões que tornaram possível a realização deste trabalho;

Aos excelentíssimos professores doutores do corpo docente de química Claudia, Joana, Josivânia, José Carlos, Gercílio, Otávio, Paulo Sérgio, Marciano, pelos conhecimentos transmitidos durante a condução das disciplinas do curso, bem como, a todos os professores da Universidade Federal de Campina Grande- CES- Campos Cuité, Prof. Ramilton, Daniel, Marcia, Ana Maria, etc., muito obrigado a todos vocês.

A maravilhosa turma da qual fiz parte com muita honra, Rosiane, Suylan, Diego, Fabiano, Mayara, Liliane, Poliana, Kaká, Ângela, Gracilene, pela amizade, companheirismo e cumplicidade durante todos esses anos de convivência juntos.

Ao Prof. Dr. Antonio Gouveia de Souza, coordenador do LACOM-UEPB pela concessão das análises e a todos os colegas do Lacom, que muito contribuíram para realização deste trabalho.

Ao CNPq pela bolsa concedida.

A todos os amigos e companheiros que fizeram parte desta concretização.

Enfim, sou grato a todos que contribuíram de forma direta ou indireta para realização deste trabalho.

“Um homem pode imaginar coisas que são falsas, mas ele pode somente compreender coisas que são verdadeiras, pois se as coisas forem falsas, a noção delas não é compreensível.”

Isaac Newton

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

RESUMO

O biodiesel derivado do óleo de fritura contribui com a diminuição dos gases poluentes na atmosfera e minimiza o descarte de óleos residuais no meio ambiente. Este trabalho objetiva caracterizar e avaliar a estabilidade térmica do biodiesel proveniente da transesterificação alcalina do óleo de fritura nas rotas metílica e etílica. As amostras foram caracterizadas através de análises físico-químicas, espectroscópicas, cromatográficas e térmicas. No processo de obtenção do biodiesel de óleo de fritura, o rendimento reacional nas rotas metílica e etílica foi de 95% e 94%, respectivamente. As propriedades físico-químicas indicaram que todos os parâmetros para os biodieseis metílicos e etílicos provenientes do óleo de fritura satisfizeram às exigências dos limites estabelecidos pelo Regulamento Técnico nº 1/2008 da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), exceto o teor de ésteres. Os dados cromatográficos confirmaram a conversão do óleo de fritura em ésteres, indicando conversão com teor de ésteres de 90,1% do biodiesel metílico, abaixo do limite estabelecido pelo Regulamento Técnico da ANP (96,5%), o que indica necessidade de melhorar o processo de síntese. Os espectros de infravermelho indicaram as principais bandas de absorção do biodiesel metílico e etílico de óleo de fritura e seus respectivos grupos funcionais, além de mostrar que ambos os biodieseis apresentaram baixa umidade. As curvas termogravimétricas (TG) das amostras de biodiesel de óleo de fritura apresentaram duas etapas de perda de massa atribuídas aos processos de volatilização e/ou decomposição dos ésteres, principalmente seus componentes majoritários linoleato e oleato, indicados pela cromatografia. Comparando as amostras verifica-se que o biodiesel metílico foi mais estável do que o biodiesel etílico. O biodiesel metílico permaneceu estável termicamente até 143 °C e o biodiesel etílico até 122 °C. Nas curvas de análise térmica diferencial (DTA) dos biodieseis observaram-se quatro transições exotérmicas, atribuídas ao processo de combustão dos ésteres. Embora derivem de óleo de fritura residual, os biodieseis metílico e etílico, apresentaram resultados satisfatórios quanto a sua caracterização e estabilidade térmica.

Palavras-chave: Óleo de fritura, Biodiesel metílico e etílico, Estabilidade Térmica.

ABSTRACT

Biodiesel derived from the frying oil contributes to a reduction of greenhouse gases in the atmosphere and minimizes the disposal of waste oil into the environment. This work aims to characterize and evaluate the thermal stability of alkaline transesterification of biodiesel from the frying oil routes methyl and ethyl. The samples were characterized through physico-chemical, spectroscopic, chromatographic and thermal analysis. In the process of getting the biodiesel from frying oil, the reaction rate and methyl ethyl routes were 95% and 94% respectively. The physicochemical properties indicated that all parameters for methyl and ethyl biodiesels from the frying oil met the demands of the limits established by the Technical Regulation No. 1 / 2008 of the National Agency of Petroleum, Natural Gas and Biofuels (ANP), except ester content. The chromatographic data confirmed the conversion of used frying oil into esters, indicating conversion to ester content of 90.1% of biodiesel methyl, below the limit established by the Technical Regulation of ANP (96.5%), indicating the need to improve the synthesis process. The infrared spectra showed the main absorption bands of methyl and ethyl biodiesel from used frying oil and their respective functional groups and show that both biodiesels showed low humidity. Thermogravimetric curves (TG) of samples of frying oil biodiesel showed two stages of mass loss attributed to the processes of volatilization and/or decomposition of esters, particularly their major components linoleate and oleate indicated by chromatography. Comparing the samples it appears that biodiesel methyl was more stable than the ethyl biodiesel. Biodiesel methyl remained thermally stable up to 143 ° C ethanol and biodiesel to 122 ° C. The curves of differential thermal analysis (DTA) of biodiesels observed four exothermic transitions attributed to the combustion process of the esters. Although derived from frying oil waste, the methyl and ethyl biodiesels showed satisfactory results regarding the characterization and thermal stability.

Keywords: Frying oil, and methyl ethyl Biodiesel, Thermal Stability.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - <i>Tipo de rancidez em óleos ou gorduras usados em frituras</i>	10
Figura 2 - <i>Reação de transesterificação de um triacilglicerídeo para a produção de ésteres de ácidos graxos (biodiesel)</i>	13
Figura 3 - <i>Etapas do mecanismo da reação de transesterificação de triacilglicerídeos com álcool em meio alcalino para produção de biodiesel</i>	14
Figura 4 - <i>Mecanismo das reações secundárias que podem ocorrer durante a reação de transesterificação em meio alcalino</i>	15
Figura 5 - <i>Curvas típicas dos principais métodos termogravimétricos: (a) Isotérmico, (b) semi-isotérmico e (c) Dinâmico</i>	19
Figura 6 - <i>Óleo de fritura utilizado nas reações de transesterificação metílica e etílica</i>	22
Figura 7 - <i>Processo de filtração</i>	23
Figura 8 - <i>Reação de transesterificação metílica do óleo de fritura</i>	32
Figura 9 - <i>Decantação da glicerina e do biodiesel de óleo de fritura via rota metílica</i>	33
Figura 10 - <i>Processo de lavagem do biodiesel metílico</i>	33
Figura 11 - <i>Reação de transesterificação etílica do óleo de fritura</i>	34
Figura 12 - <i>Decantação da glicerina e do biodiesel de óleo de fritura via rota etílica</i>	35
Figura 13 - <i>Processo de lavagem do biodiesel etílico</i>	35
Figura 14 - <i>Cromatograma do biodiesel de óleo de fritura metílico</i>	38
Figura 15 - <i>Espectro infravermelho do biodiesel metílico do óleo de fritura</i>	39
Figura 16 - <i>Espectro infravermelho do biodiesel etílico do óleo de fritura</i>	40
Figura 17 - <i>Curvas TG/DTG do Biodiesel de Óleo de fritura metílico</i>	41
Figura 18 - <i>Curvas TG/DTG do Biodiesel de Óleo de fritura etílico</i>	42
Figura 19 - <i>Curva DTA do biodiesel metílico do óleo de fritura</i>	43
Figura 20 - <i>Curva DTA do biodiesel etílico do óleo de fritura</i>	43

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	<i>Características de culturas oleaginosas no Brasil.....</i>	8
Tabela 2 -	<i>Propriedades complementares atribuídas ao biodiesel em comparação ao diesel comercial.....</i>	17
Tabela 3 -	<i>Reagentes Utilizados na Produção do Biodiesel.....</i>	25
Tabela 4 -	<i>Parâmetros e seus respectivos métodos para a especificação do biodiesel.....</i>	27
Tabela 5 -	<i>Resultados das Análises físico-químicas do óleo de fritura.....</i>	31
Tabela 6 -	<i>Caracterização físico-química do biodiesel metílico e etílico de óleo de fritura.....</i>	36
Tabela 7 -	<i>Composição dos ésteres metílicos do biodiesel de óleo de fritura.....</i>	38
Tabela 8 -	<i>Bandas de absorção no infravermelho do biodiesel metílico de óleo de fritura.....</i>	39
Tabela 9 -	<i>Bandas de absorção no infravermelho do biodiesel etílico de óleo de fritura.....</i>	40



LISTA DE SIGLAS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas
AGL % - Porcentagem de ácido graxo livre
ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
AOCS – American Oil Chemists Society
ASTM – American Society for Testing and Materia
bpd – Barris de petróleo por dia
B2 – 2% de biodiesel no diesel de petróleo
CEN – Comitê Européen de Normalisation
CO – Monóxido de carbono
CO₂ – Dióxido de carbono
DSC – Calorimetria Exploratória Diferencial;
DTA – Análise Térmica Diferencial;
DTG – Termogravimetria Derivada;
ICMS – Imposto sobre Circulação de Mercadorias e Prestação de Serviços
ISO – Interternational Organization for Standardization
IV – Infravermelho
NO_x – Óxidos de nitrogênio
TECBIO – Tecnologias Bioenergéticas Ltda.



SUMÁRIO

RESUMO.....	vii
ABSTRACT	viii
LISTA DE FIGURA.....	Ix
LISTA DE TABELAS	x
LISTA DE SÍGLAS	Xi
1.0 - INTRODUÇÃO	1
2.0 - OBJETIVOS GERAL.....	4
2.1 - OBJETIVO ESPECÍFICO	4
3.0 - REFERENCIAL TEÓRICO	5
3.1 - MATÉRIA-PRIMA.....	7
3.2 - ÓLEO DE FRITURA.....	8
3.3 - PROCESSO DE PRODUÇÃO DO BODIESEL.....	12
3.4 - REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO.....	12
3.5 - VANTAGENS DO BODIESEL.....	15
3.6 - DESVANTAGENS DO BODIESEL.....	17
3.7 - ESTABILIDADE TÉRMICA.....	18
3.7.1 – ANÁLISE TÉRMICA.....	18
3.7.2 – TERMOGRAVIMETRIA.....	19
3.7.3 – ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL.....	20
4.0 - METODOLOGIA	22
4.1 - PREPARAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA.....	22
4.2 - ANÁLISE FÍSICO-QUÍMICA DO ÓLEO DE FRITURA.....	23
4.2.1 – ÍNDICE DE ACIDEZ.....	23
4.2.2 – ÍNDICE DE SAPONIFICAÇÃO.....	24
4.3 - PROCESSO DE PRODUÇÃO DOS BODIESEIS METÁLICO E ETÍLICO DE ÓLEO DE FRITURA.....	25
4.4 - CALCULO DE RENDIMENTO DO BODIESEL.....	27
4.5 - TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DOS BODIESEIS METÁLICO E ETÍLICO DO ÓLEO DE FRITURA.....	27
4.5.1 – PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS DOS BODIESEIS METÁLICO E ETÍLICO DE ÓLEO DE FRITURA.....	27
4.5.2 – CROMATOGRAFIA.....	28
4.5.3 – ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO.....	28
4.6 - ESTUDO TÉRMICO.....	28
4.6.1 – TERMOGRAVIMETRIA (TG).....	28
4.6.2 – ANÁLISE TERMICA DIFERENCIAL.....	29
5.0 - RESULTADOS E DISCUSSÕES	30
5.1 - PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS DO ÓLEO DE FRITURA.....	30
5.2 - AVALIAÇÃO DOS PROCESSOS DE OBTENÇÃO DOS BODIESEIS METÁLICO E ETÍLICO.....	31
5.3 - PRODUÇÃO DO BODIESEL DE ÓLEO DE FRITURA VIA ROTA METÁLICA.....	32
5.4 - PRODUÇÃO DO BODIESEL DE ÓLEO DE FRITURA VIA ROTA ETÍLICA.....	34
5.5 - CARACTERIZAÇÕES FÍSICO-QUÍMICAS DOS BODIESEIS	36



5.6 - CROMATOGRAFIA.....	37
5.7 - ESPECTRO DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO.....	39
5.8 - ESTUDO TÉRMICO.....	41
5.8.1 - TERMOGRAVIMETRIA (TG).....	41
5.8.2 - ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL (DTA).....	42
6.0 - CONCLUSÃO	44
REFERÊNCIAS.....	45
ANEXO.....	50

UFCS, 1978

1.0 – INTRODUÇÃO

Por décadas, nosso planeta vem sofrendo extraordinárias transformações climáticas, as quais nos conduzem a uma má qualidade de vida. As emissões de poluentes provenientes de combustíveis fósseis, tais como: carvão mineral e derivados do petróleo, são um dos principais responsáveis pelo agravamento dessa situação.

Então, para atender e superar o desafio da crescente demanda em busca de novas fontes de energia que causem um menor impacto possível ao ambiente, têm-se motivado para o desenvolvimento de novas tecnologias que permitam utilizar fontes renováveis de energia, que possam substituir os combustíveis fósseis, mesmo que parcialmente. Dessa forma, estudos relacionados com as transformações de matérias-primas renováveis em combustíveis alternativos aos derivados de petróleo têm sido bastante intensificados.

Dentre as fontes consideradas adequadas e disponíveis para a consolidação de programas de energia renovável, os óleos vegetais e gorduras animais aparecem como uma excelente alternativa para substituição do óleo diesel, quando sofrem um processo de transformação em ésteres de ácidos graxos, que resultam na composição do biodiesel (FERRARI *et al*, 2005).

Entretanto, além da poluição proveniente dos combustíveis fósseis, existe uma grande diversidade de outros materiais que vêm colaborando para o aumento da poluição e degradação do meio ambiente e, por isso, merecem atenção especial. Dentre esses materiais, figuram os óleos vegetais usados em processos de fritura por imersão. Na maioria dos casos, a maior parte desse óleo usado não é coletado e acaba sendo descartado na rede de esgoto, em rios e lagos, terrenos baldios ou diretamente no solo, o que é considerado um crime ambiental inadmissível.

Segundo o Centro de Saúde Ambiental da Prefeitura Municipal de Curitiba, estima-se que somente nos restaurantes industriais da cidade de Curitiba e região metropolitana, são descartados por mês aproximadamente 100 toneladas desse resíduo no meio ambiente (COSTA NETO; FREITAS, 2000).

No entanto, atualmente no Brasil, vários são os projetos de reciclagem que vêm sendo desenvolvidos, por exemplo, o reaproveitamento de papel, plásticos, metais, bagaço de cana, óleos lubrificantes automotivos e industriais, bem como, óleos usados no processo de fritura.

Nesse contexto, o biodiesel surge como uma das alternativas mais interessantes aos combustíveis fósseis, pois seu uso contribui para a diminuição na emissão de poluentes na atmosfera. Os óleos vegetais e gorduras de origem animal, bem como óleos residuais enquadrados na categoria de óleos fixos ou triacilglicerídeos, podem ser utilizados como fontes alternativas na produção do biocombustíveis, com impactos ambientais e sociais menores que as fontes convencionais, gerando ainda oportunidades de empregos.

O processo de industrialização do biodiesel teve início na Europa, nos anos 90, tornando-se o principal mercado produtor e consumidor de biocombustível puro, ou em mistura com o óleo diesel. Também outros países tais como: Estados Unidos, Argentina, Austrália, Canadá, Filipinas, Japão, Índia, Malásia e Taiwan, apresentam significativos esforços para o desenvolvimento de suas indústrias, estimulando o uso e a produção do biodiesel, assim como o Brasil (MOURA, 2008).

O Brasil é considerado pela comunidade mundial como um país privilegiado, por grande biodiversidade, principalmente em plantas oleaginosas, cujas culturas, em sua grande maioria, são restritas a fins alimentícios. Existe um grande potencial a ser explorado, tanto em relação ao aproveitamento energético de culturas temporárias e perenes, como em relação ao aproveitamento energético do óleo residual resultante da alimentação, foco deste estudo (CHRISTOFF, 2006).

Seguindo o movimento mundial de combate ao efeito estufa, foi lançado no Brasil em dezembro de 2004 o Programa de Produção e Uso do Biodiesel. Deste modo, a partir de janeiro de 2005 o biodiesel foi inserido na matriz energética nacional, estabelecendo percentuais mínimos da mistura de biodiesel ao diesel.

A Resolução Nº 7 de 19.3.2008 (DOU 20.3.2008) da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) e o Regulamento Técnico ANP Nº 1/2008 apresentaram a definição contida na Lei 11.907 e estabeleceram as normas e especificações do biodiesel, quer seja obtido através de esterificação ou de transesterificação. Deverá ter características físico-químicas semelhantes ao diesel mineral, para que possa substituí-lo ainda que parcialmente.

Assim sendo o biodiesel derivado do óleo de fritura, além de contribuir com a diminuição dos gases poluentes na atmosfera, ainda minimiza o descarte dos óleos residuais no meio ambiente. Além do que, os benefícios ambientais podem, ainda, gerar vantagens econômicas bem como minimizar a dependência energética do nosso país e a saída de divisas, pela redução das importações de diesel (DANTAS, 2006).

Nos dias atuais, mesmo com todos os avanços obtidos durante anos de pesquisas, o biodiesel usado como combustível ainda esbarra em alguns obstáculos quando comparado com o diesel convencional. Uma das principais preocupações nesse sentido, esta relacionada com a estabilidade térmica desse biocombustível.

Portanto, o presente trabalho objetiva a caracterização do biodiesel proveniente do óleo de fritura, obtido por meio da reação de transesterificação alcalina nas rotas metílica e etílica, e a avaliação da estabilidade térmica do biodiesel.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE QUÍMICA
LABORATÓRIO DE QUÍMICA DE COMBUSTÍVEIS
11/11/2011

2.0 - OBJETIVO GERAL

Caracterizar e avaliar a estabilidade térmica do biodiesel de óleo de fritura nas rotas metílica e etílica.

2.1 – OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Purificar o óleo de fritura residual;
- Determinar o índice de acidez do óleo de fritura;
- Obter o biodiesel utilizando a reação de transesterificação alcalina nas rotas metílica e etílica;
- Avaliar o rendimento do processo de obtenção do biodiesel de óleo de fritura nas rotas metílica e etílica;
- Caracterizar o biodiesel determinando alguns parâmetros físico-químicos das amostras de acordo com as normas da ANP, técnicas espectroscópicas e cromatográficas;
- Estudar o perfil da decomposição térmica do biodiesel através de curvas termogravimétricas e de análise térmica diferencial;
- Determinar a estabilidade térmica das amostras de biodiesel.



3.0 – REFERENCIAL TEÓRICO

Há décadas vêm sendo realizadas experiências com combustíveis alternativos, comprovando a preocupação de pesquisadores, governos e sociedade em geral com o crescimento do aquecimento global, provocado pelo efeito estufa, proveniente da grande quantidade de dióxido de carbono liberado na atmosfera com a combustão do óleo diesel.

No final do século XIX, o inventor do motor à combustão interna, Rudolph Diesel, deu início as pesquisas, utilizando os óleos e gorduras de origem vegetal, e seus derivados como combustível, quando, utilizou em seus ensaios petróleo cru e óleo de amendoim. Devido ao baixo custo e alta disponibilidade do petróleo na época, este passou a ser o combustível largamente usado nestes motores (SUAREZ *et al*, 2007).

Neste sentido foi constatado, porém, que a aplicação direta dos óleos vegetais nos motores era limitada por algumas propriedades físicas dos mesmos, principalmente sua alta viscosidade, sua baixa volatilidade e seu caráter poliinsaturado, que implicam em alguns problemas nos motores, bem como em uma combustão incompleta (ENCINAR *et al*, 1999).

No entanto, vários estudos têm demonstrado que a reação de transesterificação pode resolver muitos destes problemas, melhorando a qualidade de ignição, o ponto de fluidez e as propriedades de fluxo (viscosidade e densidade específica). Dessa maneira produto gerado é compatível ao diesel convencional e ainda apresenta as vantagens de um alto poder de lubricidade e menor impacto ambiental (CHRISTOFF, 2006).

Biodiesel é o nome de um combustível alternativo de queima limpa, produzido a partir de recursos renováveis, que pode ser empregado na substituição total ou parcial do diesel de petróleo em motores de ignição por compressão interna (motores de ciclo de diesel). O biodiesel é simples de ser usado, biodegradável, não tóxico e essencialmente livre de compostos sulfurados e aromáticos (PARENTE, 2003).

No Brasil, a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), através da lei nº 11.097 de 13 de janeiro de 2005, define o Biodiesel como: “biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustível de origem fóssil” (BIODIESELBR, 2010).

A diversidade de matérias primas e processos para obtenção de biodiesel é uma grande vantagem, mas traz consigo a responsabilidade de analisar parâmetros (custo total envolvido na produção da matéria prima, emissões no ciclo de vida, possibilidade de geração de emprego, disponibilidade de área e mão de obra adequada) que variam muito.

O biodiesel pode ser obtido através de óleos vegetais ou gorduras animais, novas ou residuais, usando processos tecnológicos como transesterificação, para conversão desses óleos em combustíveis, formando assim ésteres monoalquílicos de ácidos graxos de cadeia longa. (MEHER, L.C. *et al*, 2006). Os óleos e gorduras residuais, resultantes de processamento doméstico, comercial e industrial também podem ser utilizados como matéria-prima (FARIAS, 2006).

Segundo Holanda (2004), o biodiesel é um combustível renovável, biodegradável e ambientalmente correto, sucedâneo ao óleo diesel fóssil, comparado ao óleo diesel derivado do petróleo, podendo reduzir em até 78% as emissões líquidas de gás carbônico, considerando-se a reabsorção pelas plantas. Além disso, reduz 90% as emissões de fumaça e praticamente elimina as emissões de dióxido de enxofre.

Essa substituição por biodiesel, demonstrada em estudos resulta na redução de emissões de 20% de enxofre, 9,8% de anidrido carbônico, 14,2% de hidrocarbonetos não queimados, 26,8% de material particulado e 4,6% de óxido de nitrogênio, trazendo em sua utilização uma série de vantagens ambientais, econômicas e sociais (DANTAS, 2006b). É importante frisar que o biodiesel pode ser usado em qualquer motor de ciclo diesel, sem necessidade de adaptação (HOLANDA, 2004) e que essa característica é a principal vantagem em relação a outros combustíveis limpos como o biogás e gás natural (ALBUQUERQUE, 2006).

De acordo com os relatórios do Programa Nacional de Óleos Vegetais, testes desenvolvidos em território nacional com vários tipos de óleos vegetais transesterificados, puros ou misturados ao diesel convencional na proporção de 30%, demonstraram bons resultados quando utilizados por caminhões, ônibus e tratores. Nesses testes, foram percorridos mais de um milhão de quilômetros e os principais problemas apresentados foram associados a um pequeno acúmulo de material nos bicos injetores e um leve decréscimo da viscosidade do óleo lubrificante (COSTA NETO; FREITAS, 2000).

3.1 – MATÉRIAS PRIMAS

Óleos vegetais e gorduras são basicamente compostos de triacilglicerídeos, ésteres de glicerol e ácidos graxos (MOURA, 2008).

Define-se óleos e gorduras como substâncias hidrofóbicas de origem animal, vegetal ou microbiana formadas predominantemente pela esterificação do glicerol com ácidos graxos (ácidos carboxílicos de cadeia longa), sendo comumente chamados de triacilglicerídeos (SANTOS, 2008).

Os óleos vegetais são produtos naturais constituídos por uma mistura de ésteres derivados do glicerol (triacilgliceróis ou triglicerídios), cujos ácidos graxos contêm cadeias de 8 a 24 átomos de carbono com diferentes graus de insaturação. Conforme a espécie de oleaginosa, variações na composição química do óleo vegetal são expressas por variações na relação molar entre os diferentes ácidos graxos presentes na estrutura (COSTA NETO; FREITAS, 2000).

Semelhante aos óleos vegetais, as gorduras animais possuem estrutura química similares a estes óleos, sendo diferenciados na distribuição e nos tipos dos ácidos graxos.

Os óleos são líquidos, e as gorduras são sólidas à temperatura ambiente. Essa diferença física está relacionada à proporção das cadeias de ácidos graxos presentes nas moléculas de triacilglicerídeos. Os óleos são formados principalmente por ácidos graxos insaturados, enquanto as gorduras por ácidos graxos saturados (MORETTO; FETT, *et. al*, 1998).

Essas diferenças determinam certas propriedades destes óleos, tais como: ponto de fusão, calor e pesos específicos, viscosidade, solubilidade, reatividade química e estabilidade térmica (BILICH *et.al.*, 2006).

Na Tabela 1, conforme Nogueira *et al* (2005), estão apresentadas características de culturas oleaginosas com potencial de uso para fins energéticos, com destaque para a soja, cujo óleo representa 90% da produção brasileira de óleos vegetais, o dendê, o coco e o girassol, devido ao rendimento em óleo e a cultura da mamona, pela sua resistência à seca (HOLANDA, 2004; CHIARANDA, 2005).

Tabela 1 – Características de culturas oleaginosas no Brasil

Espécie	Origem do óleo	Teor de óleo (%)	Mês de colheita/ano	Rendimento (ton. óleo/há)
Dendê/Palma	Amêndoa	22,0	12	3,0 – 6,0
Coco	Fruto	55,0 – 60,0	12	1,3 – 1,9
Babaçu	Amêndoa	66,0	12	0,1 – 0,3
Girassol	Grão	38,0 – 48,0	3	0,5 – 1,9
Colza/Canola	Grão	40,0 – 48,0	3	0,5 – 0,9
Mamona	Grão	45,0 – 50,0	3	0,5 – 0,9
Amendoim	Grão	40,0 – 43,0	3	0,6 – 0,8
Soja	Grão	18,0	3	0,2 – 0,4
Algodão	Grão	15,0	3	0,1 - 0,2

Fonte: NOGUEIRA, *et al.*, 2005.

Sendo assim, a produção de biodiesel deve respeitar a especificidade de cada região produzindo o que, de certa maneira, lhe proporcionará uma maior vantagem comparativa (HOLANDA, 2004).

Segundo Olivério (2005) considerando toda essa biodiversidade, o Brasil estaria em condições de abastecer o mercado mundial anual de produção de oleaginosas, porém não teria condições de transesterificar essa quantidade de óleo, pois a demanda estimada para 2010 é de 32,7 bilhões de litros de biodiesel e, após 2010, de 110,2 bilhões de litros.

3.2 – ÓLEO DE FRITURA

A soja representa grande importância para a economia nacional, já que o Brasil é o segundo maior produtor mundial da oleaginosa. Obtendo assim, desta semente a nova perspectiva na redução dos poluentes ambientais, além de recicla-se um resíduo que em vez de ser jogado no esgoto, entupindo encanamentos e poluindo rios, ele é transformado em combustível e custa muito para ser eliminado da natureza (SOARES *et al.*, 2007).

Atualmente, a reciclagem de um modo geral, vem se mostrando cada vez mais necessária e vantajosa no setor empresarial, quer seja por razões econômicas quer seja pelas ambientais, não somente porque os resíduos representam “matérias primas” de baixo custo, mas, principalmente porque o meio ambiente já está necessitando da reciclagem de todo tipo

de resíduo possível, uma vez que os processos naturais de reciclagem demandam um grande tempo (FACABIODIESEL, 2010).

Os óleos de frituras representam um potencial de oferta surpreendente, superando, as mais otimistas expectativas. Um levantamento primário da oferta de óleos residuais de frituras, suscetíveis de serem coletados (produção > 100kg/mês), revela um valor da oferta brasileira superior à 30.000 toneladas anuais (PARENTE, 2003).

A fritura por imersão é um processo que utiliza óleos ou gorduras vegetais como meio de transferência de calor, cuja importância é indiscutível para a produção de alimentos em lanchonetes e restaurantes comerciais ou industriais a nível mundial (COSTA NETO, FREITAS, 2000).

De acordo com BIODIESELBR (2009), o Brasil produz 9 bilhões de litros de óleo de cozinha por ano. Mas apenas 2,5% de todo esse óleo é reciclado e reutilizado, cujos destinos incluem a produção de sabão, de massa de vidraceiro, ração animal e, em menor volume, à produção de biodiesel (NETO *et al.*, 2000; FERRARI, OLIVEIRA *et al.*, 2005). No entanto, cerca de 2 bilhões de litros deste resíduo são descartados incorretamente na rede de esgotos domésticos, bueiros, etc.

Os óleos e gorduras utilizados repetidamente em fritura por imersão sofrem degradação por reações tanto hidrolíticas quanto oxidativas (ARELLANO, D. B, 1993), (Figura 1). Neste caso, a oxidação, que é acelerada pela alta temperatura do processo, é a principal responsável pela modificação das características físico-químicas e organolépticas do óleo. O óleo torna-se escuro, viscoso, tem sua acidez aumentada e desenvolve odor desagradável, comumente chamado de ranço. Embora possível, a purificação destes óleos com materiais adsorventes não é considerada viável sob o ponto de vista econômico (COSTA NETO, FREITAS, 1996).

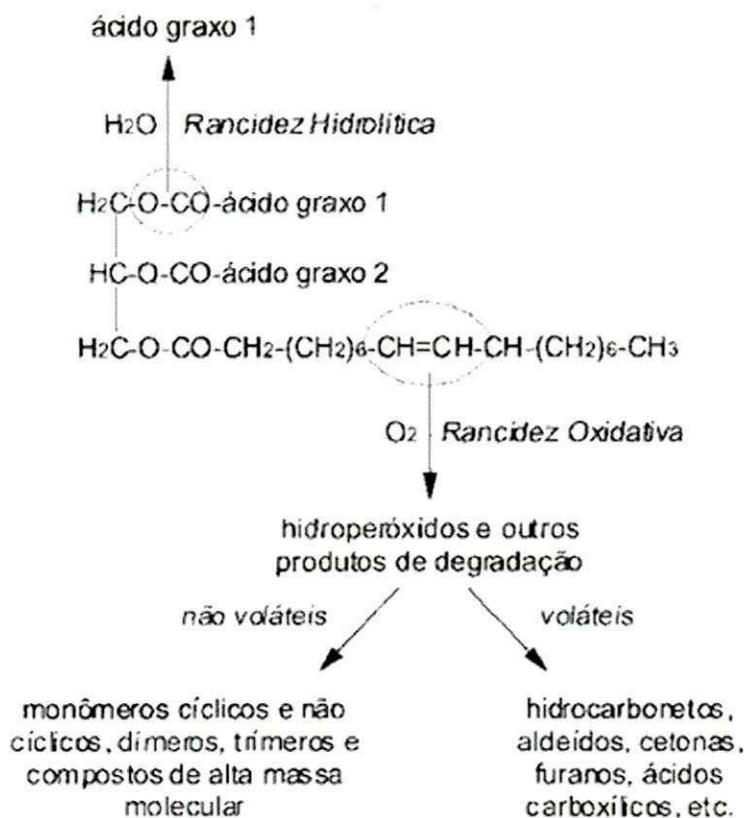


Figura 1. Tipo de rancidez em óleos ou gorduras usados em frituras

Fonte: (PLANK, C; LORBEER, E, 1994).

Após serem utilizados, os óleos residuais apresentam partículas em suspensão (resíduos vindos dos alimentos fritos) e sua composição química alterada.

A Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA, 2010), Informe Técnico nº 11, de 5 de outubro de 2004 coloca que:

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

- A água proveniente do próprio alimento conduz alterações hidrolíticas, o oxigênio que entra em contato com o óleo a partir de sua superfície, desencadeia alterações oxidativas e a temperatura em que o processo ocorre, resulta em alterações térmicas que se enquadram também nas alterações oxidativas.
- No processo de fritura contínua, utilizada pelas indústrias, ocorre preferencialmente a hidrólise, que é responsável pela formação de ácidos graxos livres. Já, no processo de fritura descontínua, empregada por lanchonetes, restaurantes, pastelarias e no uso caseiro, dentre outros, ocorrem às reações de oxidação, hidrólise e polimerização. As substâncias advindas dessas três reações são chamadas de compostos polares totais.
- À medida que o óleo alcança o estágio de degradação, as reações de oxidação estão avançadas e há produção de moléculas complexas e compostos voláteis que liberam aroma desagradável. Neste ponto, a fritura produz muita fumaça e, conseqüentemente, o alimento tem sua vida de prateleira diminuída, aroma, sabor e aspecto desagradável, excesso de óleo absorvido e o centro do alimento, às vezes, não totalmente cozido.

Já está bem estabelecido que o aquecimento descontrolado de gorduras pode acarretar a formação de compostos com propriedades antinutricionais, entre eles, inibidores enzimáticos, destruidores de vitaminas, produtos de oxidação de lipídios, irritantes gastrointestinais e agentes mutagênicos ou carcinogênicos (LIMA; GONÇALVEZ, 1997).

O óleo, depois de usado, torna-se um resíduo indesejado e sua reciclagem como biocombustível alternativo não só retiraria do meio ambiente um poluente, mas também permitiria a geração de uma fonte alternativa de energia. Assim, duas necessidades básicas seriam atendidas de uma só vez. Porém, é inevitável admitir que o óleo de fritura traga consigo muitas impurezas, oriundas do próprio processo de cocção de alimentos. Portanto, para minimizar esse problema, é sempre aconselhável fazer uma pré-purificação e secagem dos óleos antes da reação de transesterificação.

Mittelbach e Tritthart (1988) realizaram estudos sobre o uso do biodiesel de óleos de fritura em motores do ciclo diesel e observaram que o mesmo apresentou resultados bastante satisfatórios. Os testes foram realizados em bancada dinanométrica e em veículo médio de carga com motor turbinado. Quanto às emissões de poluentes, da combustão do biodiesel de óleo de fritura usado, Mittelbach *et al* (1988), observaram que os níveis de emissões de

hidrocarbonetos, CO e materiais particulados, foram inferiores, tanto no teste com motor estacionário e, principalmente, com o motor em movimento (50% inferiores). Entretanto, houve um aumento relativo na liberação de gases nitrogenados, particularmente quando o biocombustível foi comparado ao diesel convencional.

No entanto, mesmo sendo um biodiesel de óleo parcialmente oxidado, suas características foram bastante próximas às do óleo diesel convencional, apresentando inclusive uma boa homogeneidade mediante análise de sua curva de destilação (COSTA NETO; FREITAS, 2000).

3.3 – PROCESSO DE PRODUÇÃO DO BODIESEL

O biodiesel é obtido pela reação de transesterificação de triacilglicerídeos, podendo ser de natureza ácida, básica ou enzimática, compreendendo os óleos vegetais e as gorduras animais, com um álcool (geralmente metanol ou etanol) na presença de um catalisador para formar, majoritariamente, ésteres monoalquílicos, que compõem o biodiesel, e glicerol.

3.4 – REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO

Inicialmente para que a reação de transesterificação ofereça resultados significativos quanto à taxa de conversão é necessário que a matéria prima apresente baixo teor de umidade e índice de acidez. Isso pode ser realizado através dos processos de desumidificação e de neutralização respectivamente. A neutralização pode ser realizada com solução básica e a desumidificação através do processo de secagem. Esses processos variam com as características de cada produto.

A reação de transesterificação é a etapa da conversão propriamente dita do óleo ou gordura em ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos, que constituem o biodiesel e pode ser realizada tanto em meio ácido quanto em meio básico, conforme demonstrado na Figura 2.

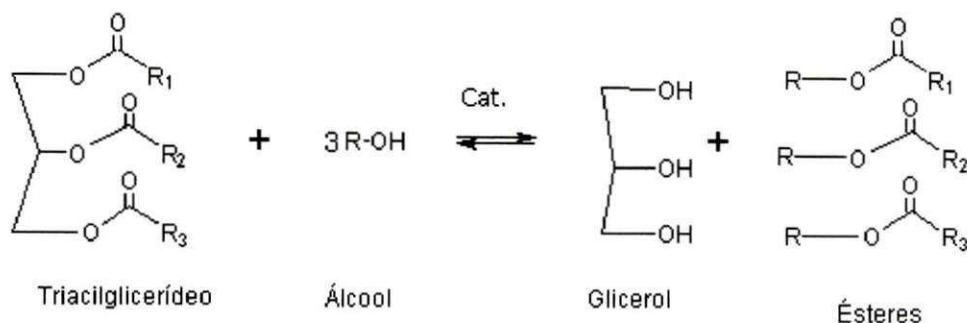


Figura 2 – Reação de transesterificação de um triacilglicerídeo para a produção de ésteres de ácidos graxos (biodiesel).

Nesta reação, são necessários 3 mols de álcool por cada mol de triacilglicerídeo (VARGAS *et al*, 1998). Na prática, é sempre utilizado um excesso de álcool de modo a aumentar o rendimento em ésteres (deslocar a reação para o lado dos produtos) e permitir a separação do glicerol formado.

Na transesterificação apenas os alcoóis simples como o metanol, etanol, propanol, butanol e o álcool amílico, podem ser utilizados na reação. No entanto, devido às propriedades conferidas ao produto, os alcoóis metílico e etílico, são os agentes de transesterificação mais empregados no processo (DARNOKO e CHERIAN, 2000; BARNWAL e SHARMA, 2005).

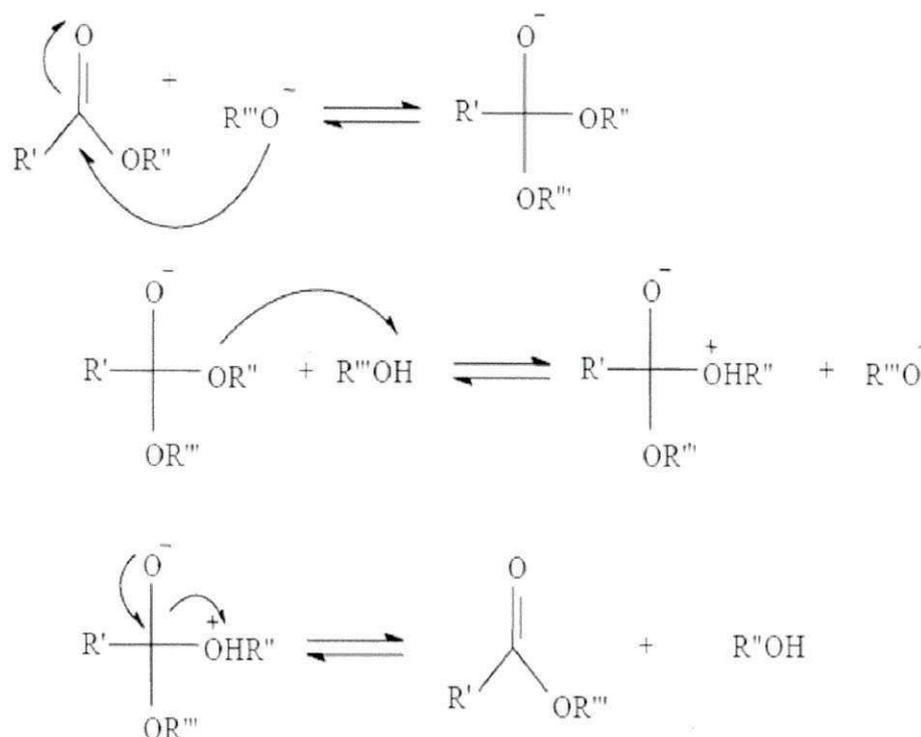
Sob o ponto de vista técnico, a reação via metanol é mais vantajosa que a reação via etanol. Já do ponto de vista ambiental, a utilização de etanol é atrativa, uma vez que, este álcool pode ser produzido a partir de uma fonte renovável e, ao contrário do metanol, não levanta preocupações relacionadas com a toxicidade. No Brasil, atualmente, a vantagem da rota etílica é a oferta desse álcool, de forma disseminada em todo território nacional. Assim, os custos diferenciais de fretes, para o abastecimento de etanol versus abastecimento de metanol, em certas situações, possam influenciar numa decisão (DANTAS, 2006a).

No entanto, a utilização de etanol implica que este esteja praticamente isento de água, pois, caso contrário a separação entre o biodiesel e a glicerina será dificultada.

Um catalisador é normalmente usado para acelerar a reação, podendo ser de natureza básica, ácida ou enzimática. Atualmente, a catálise homogênea em meio alcalino é a rota tecnológica predominante no meio industrial para a produção do biodiesel. Isso porque o meio básico apresenta melhor rendimento e menor tempo de reação do que o meio ácido.

Normalmente, utilizam-se como catalisadores os hidróxidos de sódio e de potássio. No Brasil o uso do hidróxido de sódio torna-se mais viável economicamente que o hidróxido de potássio, geralmente o catalisador deve ser analisado caso a caso.

O processo global da transesterificação alcalina de óleos vegetais e gorduras é uma seqüência de três reações reversíveis e consecutivas, em que os monoglicerídeos e os diglicerídeos são os intermediários. Essa reação segundo SOLOMONS, 1996 ocorre em três etapas (Figura 3).



R' = grupo alquila de cadeia longa, $R''' = CH_3CH_2-$ ou CH_3- e $R''OH$ = diglicerídeo

Figura 3 – Etapas do mecanismo da reação de transesterificação de triacilglicerídeos com álcool em meio alcalino para produção de biodiesel.

Outras reações intermediárias indesejáveis também podem ocorrer durante a reação de transesterificação em meio alcalino (SOLOMONS, 1996), por exemplo, a saponificação, onde o éster é transformado em sal de ácido graxo (sabão), resultando na formação de emulsões, redução do rendimento da produção de ésteres e dificultando a separação do glicerol, como mostrada na Figura 4.

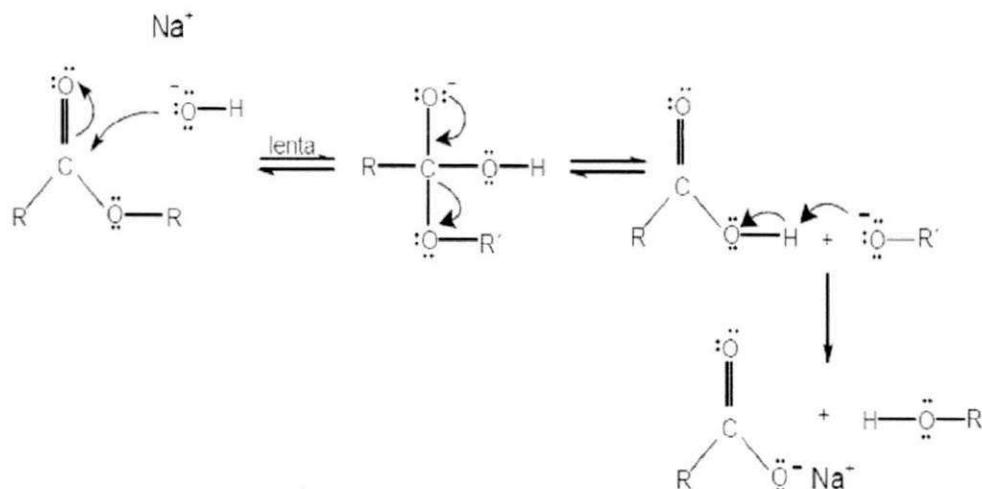
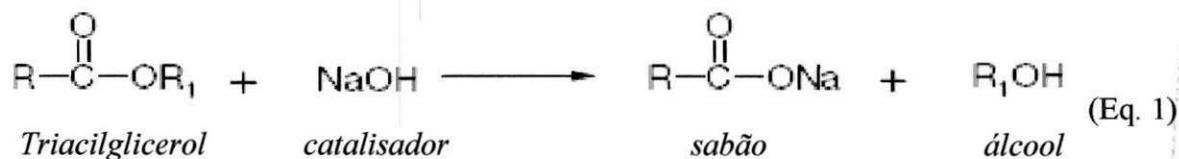


Figura 4 – Mecanismo das reações secundárias que podem ocorrer durante a reação de transesterificação em meio alcalino.

A seguinte reação representa de forma simplificada as etapas ilustradas na Figura 4:



Conforme ANTOLÍN *et al.* (2003) a reação de transesterificação pode ser influenciada por alguns fatores como: a pureza dos reagentes, tipo do álcool, tipo e a quantidade de catalisador, razão molar óleo:álcool, agitação da mistura, temperatura e o tempo da reação.

3.5 – VANTAGENS DO BIODIESEL

Enquanto produto pode-se dizer que o biodiesel tem as seguintes características: (a) é virtualmente livre de enxofre e aromáticos; (b) tem alto número de cetano, (c) possui teor médio de oxigênio em torno de 11%; (d) possui maior viscosidade e maior ponto de fulgor que o diesel convencional; (e) possui nicho de mercado específico, diretamente associado a atividades agrícolas; (f) no caso do biodiesel de óleo de fritura, se caracteriza por um grande apelo ambiental; e, finalmente, (g) tem preço de mercado relativamente superior ao diesel fóssil (RAMOS, 1999).

De acordo com Knothe *et al* (2006), além de ser compatível com o diesel de petróleo em praticamente todas as proporções as suas propriedades, o biodiesel ainda apresenta varias vantagens adicionais em comparação com este combustível fóssil.

- É derivado de matérias-primas renováveis de ocorrência natural, reduzindo assim nossa atual dependência sobre os derivados do petróleo e preservando as suas ultimas reservas;
- É biodegradável;
- Gera redução nas principais emissões presentes nos gases de exaustão (com exceção dos óxidos de nitrogênio NOx);
- Possui um alto ponto de fulgor o que lhe confere manuseio e armazenamento mais seguros;
- Apresenta excelente lubricidade, fato que vem ganhando importância com advento do diesel de baixo teor de enxofre, cuja lubricidade é parcialmente perdida durante o processo de produção. A lubricidade ideal desse combustível pode ser restaurada através da adição de baixos teores de biodiesel (1-2%) (KNOTHE *et al*, 2006, p. 2-3).

Por outro lado, enquanto combustível, o biodiesel necessita de algumas características técnicas que podem ser consideradas imprescindíveis: a reação de transesterificação deve ser completa, acarretando ausência total de ácidos graxos remanescentes e o biocombustível deve ser de alta pureza, não contendo traços de glicerina, de catalisador residual ou de álcool excedente da reação.

O biodiesel pode ser usado puro ou em misturas com o óleo diesel em diferentes proporções volumétricas, tais como 2% e 20%, sendo que para a mistura B2, não é necessário nenhuma adaptação dos motores. Percentuais superiores a 20% requerem avaliações mais elaboradas da performance dos motores.

A Tabela 2 apresenta algumas características complementares usualmente atribuídas ao biodiesel, em comparação com o diesel fóssil.

Tabela.2 -- Propriedades complementares atribuídas ao biodiesel em comparação ao diesel comercial

Características	Propriedades complementares
Características químicas apropriadas	Livre de enxôfre e compostos aromáticos, alto número de cetanos, ponto de combustão apropriado, excelente lubricidade, não tóxico e biodegradável.
Ambientalmente correto	Nível de toxicidade compatível ao sal ordinário com diluição tão rápida quanto a do açúcar (Departamento de Agricultura dos Estados Unidos)
Menos poluente	Reduz sensivelmente as emissões de (a) partículas de carbono (fumaça), (b) monóxido de carbono, (c) óxidos sulfúricos e (d) hidrocarbonetos policíclicos aromáticos.
Economicamente competitivo	Complementa todas as novas tecnologias do diesel com desempenho similar e sem a exigência da instalação de uma infraestrutura ou política de treinamento
Reduz aquecimento global	O gás carbônico liberado é absorvido pelas oleaginosas durante o crescimento, o que equilibra o balanço negativo gerado pela emissão na atmosfera
Economicamente atraente	Permite a valorização de subprodutos de atividades agroindustriais, aumento na arrecadação regional de ICMS, aumento da fixação do homem no campo e de investimentos complementares em atividades rurais.
Regionalização	Pequenas e médias plantas para produção de biodiesel, podem ser implantadas em diferentes regiões do país, aproveitando a matéria prima disponível em cada local

Fonte: (RAMOS, 1999, P. 233).

3.6 – DESVANTAGENS DO BIODIESEL

Em estudos realizados por Wang *et al.* (2000); Oliveira e Costa (2002); Biodiversidade (2004); TecBio (2004); Gerpen (2005) *apud* Candeia (2008), a literatura aponta algumas desvantagens do biodiesel, que são:

- O biodiesel possui um menor poder calorífico. Todavia, esta desvantagem é bastante pequena em torno de 5% em relação ao diesel convencional;
- Cristalização em baixas temperaturas: Em regiões de clima muito frio, a viscosidade do biodiesel aumenta bastante. Assim como o diesel, podem ocorrer

formações de pequenos cristais, que se unem e impedem o bom funcionamento do motor. Porém, existem diversas precauções que podem ser tomadas para contornar este problema. Como por exemplo, o uso de aditivo.

3.7 – ESTABILIDADE TÉRMICA

Segundo Mothé e Azevedo (2002), a estabilidade térmica é definida como a capacidade da substância em manter suas propriedades, durante o processamento térmico, o mais próximo possível de suas características iniciais. A estabilidade térmica necessita de ser considerada em termos do ambiente imposto ao material que ele deve executar. A avaliação dessa propriedade é normalmente obtida por técnicas de análises térmicas, como por exemplo, a Termogravimetria e a Calorimetria Exploratória Diferencial.

3.7.1 – ANÁLISE TÉRMICA

A análise térmica consiste em um grupo de técnicas que permite medir as mudanças de uma propriedade física de uma substância e/ou seus produtos de reação, enquanto a amostra é submetida a uma programação de temperatura.

As técnicas termoanalíticas têm-se tornado um instrumento quase essencial nos estudos da cinética e mecanismo das substâncias, principalmente por fornecer informações muitas vezes ausentes em métodos convencionais (DANTAS, 2006a).

Dentre as vantagens da utilização da análise térmica destacam-se: necessidade de uma pequena quantidade de amostra para os ensaios, obtenção de uma variedade de resultados em um único gráfico e a não necessidade de preparo da amostra. Suas desvantagens são altos custos dos equipamentos e ser ela uma técnica destrutiva.

Atualmente as principais técnicas de análise térmica são a Termogravimetria (TG); Análise Térmica Diferencial (DTA); Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC); Análise Mecânica Térmica (TMA) e Análise Mecânica-Dinâmica (DMA). A habilidade das técnicas de caracterizar os materiais é bastante aperfeiçoada quando combinada com outra técnica

analítica. Dentre os vários sistemas simultâneos existentes, temos termogrametria-cromatografia gasosa (TG-CG), termogravimetria-espectrometria de massa (TG-MS) e termogravimetria-cromatografia gasosa-espectrometria de massa (TG-CG-MS) (DANTAS, 2006a).

3.7.2 – TERMOGRAVIMETRIA

A Termogravimetria ou análise termogravimétrica baseia-se no estudo da variação da massa de uma amostra, resultante de uma transformação física (sublimação, evaporação, condensação) ou química (degradação, decomposição, oxidação) em função do tempo ou da temperatura (MOTHÉ e AZEVEDO, 2002).

A medida é realizada utilizando-se um equipamento denominado termobalança, que consiste na combinação de uma microbalança eletrônica acoplada a um forno e um programador linear de temperatura, permitindo a pesagem contínua de uma amostra em função da temperatura, à medida que a amostra é aquecida ou resfriada (MOURA, 2008).

Os métodos termogravimétricos são classificados em três: isotérmico, semi-isotérmico e dinâmico, conforme ilustrado na Figura 5.

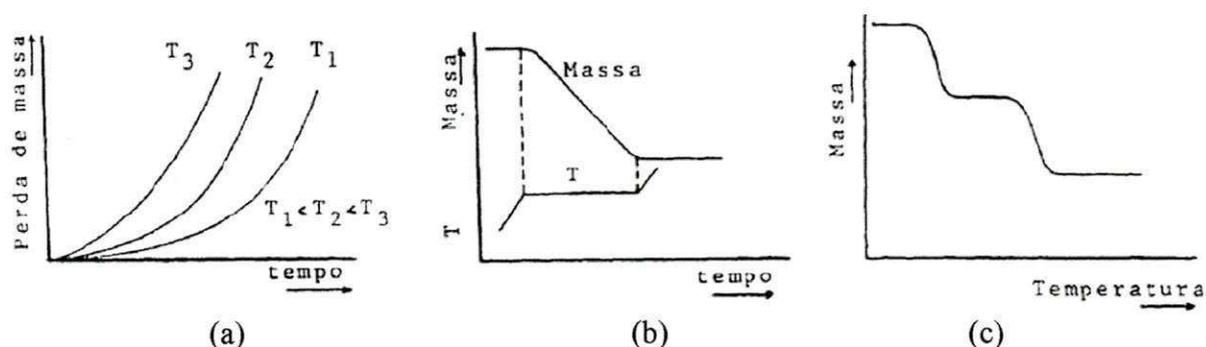


Figura 5 – Curvas típicas dos principais métodos termogravimétricos: (a) Isotérmico, (b) semi-isotérmico e (c) Dinâmico.

No método isotérmico, a variação da amostra é registrada em função do tempo, a uma temperatura constante, sendo geralmente utilizado em estudos cinéticos. No método semi-isotérmico, a amostra é aquecida a uma massa constante e a partir do momento em que começa a perda de massa da amostra, a temperatura é mantida constante até que a massa se estabilize novamente, neste momento recomeça-se o aquecimento e este procedimento é repetido em cada etapa da decomposição (DANTAS, 2006a).

No método dinâmico, a perda de massa é registrada continuamente à medida que a temperatura aumenta. Este método é o mais geral, quando se utiliza o termo termogravimetria, normalmente refere-se à termogravimetria dinâmica.

A Termogravimetria Derivada (DTG) é a derivada primeira da curva termogravimétrica, ou seja, a derivada da variação de massa em relação o tempo ou temperatura. A curva DTG apresenta as informações de uma forma mais acessível visualmente mostrando com mais clareza os pontos inicial e final do processo, sendo a área diretamente proporcional à variação de massa, levando à pronta determinação da temperatura do pico e indicando as temperaturas inicial e final do processo (DANTAS, 2006b).

Como aplicações da curva DTG, podem ser citadas: separação de reações sobrepostas, identificação de uma determinada substância, cálculo da variação de massa em reações sobrepostas, análise quantitativa por medida da altura do pico, distinção entre eventos térmicos, quando comparados com a curva DTA (MOURA, 2008).

Assim como em qualquer técnica experimental, na Termogravimetria existem alguns fatores que afetam a natureza e precisão nos resultados experimentais. Conforme Mothé e Azevedo (2002), esses fatores são classificados basicamente em duas categorias: os relacionados ao equipamento e às características da amostra. Dentre os principais fatores que influenciam nos erros de medições de massa e temperatura durante as análises termogravimétricas estão: acúmulo eletrônico, condensação e reação, força eletrostática e magnética, flutuante, arranjo na amostra, forno e sensor, condutividade térmica e entalpia do processo ((MOTHÉ e AZEVEDO, 2002).

3.7.3 – ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL

Análise Térmica Diferencial (DTA) é uma técnica em que se mede a diferença de temperatura entre a amostra e uma substância inerte (referencia), quando ambas são submetidas ao aquecimento ou ao resfriamento (MOTHÉ e AZEVEDO, 2002). O DTA permite o reconhecimento de efeitos térmicos.

As mudanças de temperatura são causadas pelas transições entálpicas, endotérmicas ou exotérmicas, registrando-se a diferença de temperatura entre a amostra e a referência em função da temperatura ($\Delta T = T_a - T_r$), daí o termo diferencial.

Ao se aquecer a amostra o seu calor específico varia muito, ao mudar de estado se altera bruscamente, também ocorrem processos físicos e químicos, como fusão e decomposição, nos quais há variações de entalpia, como por exemplo: calor latente de fusão, calor de reação e outros. Se uma reação endotérmica acontece no interior da amostra, a temperatura da amostra, comparada com a temperatura da referência, produz uma diferença de temperatura e por analogia, uma diferença oposta de temperaturas aparece como efeitos exotérmicos (CONCEIÇÃO, 2000).

Desta forma, a técnica pode ser utilizada na indentificação qualitativa e quantitativa de compostos inorgânicos e orgânicos tais como argilas metais, minerais, gorduras, óleos, materiais poliméricos carvão, madeira e outras substâncias (MOTHÉ e AZEVEDO, 2002).



4.0 – METODOLOGIA

Nessa parte do trabalho foram listados os equipamentos, materiais e métodos utilizados para análise e caracterização físico-química do óleo e biodiesel de fritura.

4.1 – PREPARAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA (ÓLEO DE FRITURA)

A primeira etapa do trabalho consistiu na coleta e tratamento da matéria prima (óleo de fritura). (figura 6).

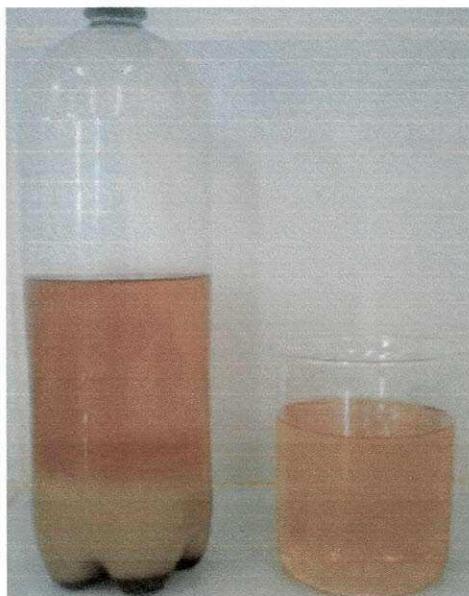


Figura 6 - Óleo de fritura utilizado nas reações de transesterificação metílica e etílica.

Para adequar o óleo residual de fritura às condições de trabalho para fins de padronização, desumidificação, purificação e desenvolvimento do processo de produção de ésteres, foi necessário submeter o óleo coletado a um pré-tratamento.

Inicialmente foi realizada a decantação de impurezas mais grosseiras no próprio recipiente de coleta, em seguida a amostra foi submetida a um processo de filtração a vácuo, no intuito de remover ao máximo o número de partículas e impurezas suspensas, utilizou-se um kitassato adaptado a um funil de *Büchner* e uma bomba de vácuo, como mostrado na Figura 7.

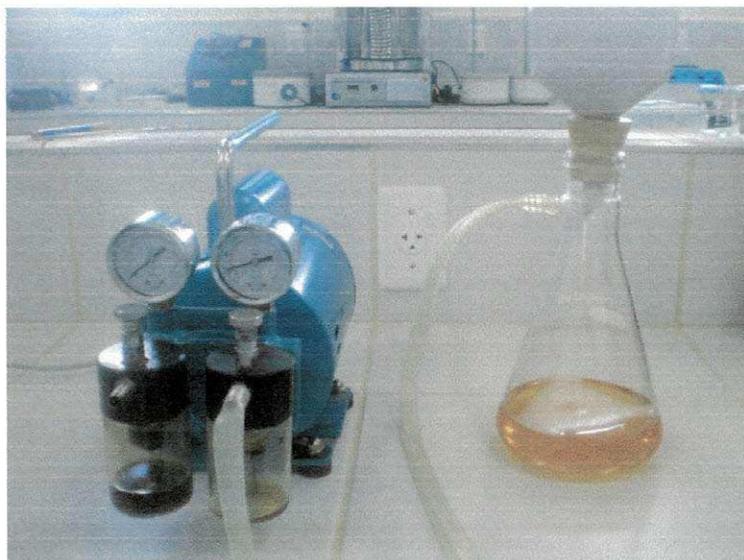


Figura 7– *Processo de filtração*

Após a filtração, o óleo residual de fritura foi seco em estufa Biopar modelo S805T a 105 °C durante uma hora, a fim de retirar a água existente na amostra. Feito isso, a amostra foi submetida às análises físico-químicas, as quais seguiram as normas internacionais da American Oil Chemists Society (AOCS).

4.2 – ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS DO ÓLEO DE FRITURA

4.2.1 – ÍNDICE DE ACIDEZ

É o número de miligramas de hidróxido de sódio necessários para neutralizar os ácidos graxos livres em 1g da amostra.

Procedimento: Pesou-se 2g da amostra em um erlenmeyer e adicionou-se 25 ml de solução éter-álcool (2:1) neutralizada com uma solução de hidróxido de sódio 0,1N. Em seguida, adicionou-se 2 gotas de indicador fenolftaleína e titulou-se com solução de NaOH 0,1 N até atingir a coloração rósea.

Cálculo:

$$IA = \frac{V \times f \times 5,61}{P} \quad \text{Eq. (02)}$$

Em que: V é o número de mL de solução de hidróxido de sódio a 0,1N gasto na solução; f é o fator da solução de hidróxido de sódio e P é o número de gramas da amostra.

4.2.2 – ÍNDICE DE SAPONIFICAÇÃO

Baseia-se na quantidade em miligramas de hidróxido de potássio necessário para saponificar 1g da amostra de óleo.

Procedimento (método TI 1 – 64 da AOCS): pesou-se 2 g da amostra em um erlenmeyer de 250 ml, adicionou-se 20 ml da solução alcoólica de hidróxido de potássio a 4% e conectou-se ao erlenmeyer um refrigerador de refluxo. Aqueceu-se em ebulição branda por 30 minutos e, em seguida, adicionou-se 2 gotas de fenolftaleína e titulou-se com ácido clorídrico 0,5N, até o desaparecimento da coloração rósea. A prova em branco foi realizada, seguindo o mesmo procedimento, com exceção da amostra (MORETTO e FETT, 1998).

Cálculo:

$$IS = \frac{(V - v) \cdot f \cdot 28}{P} \quad \text{Eq. (03)}$$

Em que:

(V-v) é a diferença entre o número de ml de HCl gastos nas duas titulações, (f) é o fator de HCl 0,5 N e (P) é o número de gramas da amostra e 28 é o equivalente grama do KOH.

4.3 – PROCESSO DE PRODUÇÃO DOS BODIESEIS MÉTILICO E ETÍLICO DE ÓLEO DE FRITURA

As sínteses dos biodieseis foram realizada através da reação de transesterificação por catálise alcalina, na razão molar óleo:álcool de 1:6 (na rota metílica) e 1:9 (na rota etílica), na presença de 1,0% de catalisador hidróxido de potássio (KOH).

A produção dos biodieseis em escala laboratorial processou-se em bateladas de 500 g de óleo de fritura, proveniente da mesma amostra, sendo empregados os seguintes reagentes (Tabela 3).

Tabela 3 – Reagentes Utilizados na Produção do Biodiesel.

Reagentes	Fonte	Pureza
Álcool Metílico	VETEC	99,8%
Álcool Etílico	VETEC	99,9%
Hidróxido de Potássio	VETEC	85%

Inicialmente prepararam-se as soluções alcoólicas adicionando o hidróxido de potássio ao álcool, em um erlenmeyer, sob agitação constante até a dissolução total do KOH.

Após dissolução do catalisador, as misturas catalisador/álcool foram adicionadas ao óleo, colocando-o sobre agitação durante uma hora.

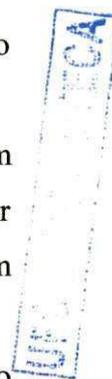
Para a promoção da transesterificação utilizou-se um conjunto composto por um agitador mecânico Fisatom 713 adaptado a uma haste com uma hélice metálica e um béquer de 2 litros. Em seguida, as misturas foram transferidas para funis de separação, e mantidas em repouso durante 24 horas, obtendo-se duas fases distintas.

Ao final da decantação a fase mais densa foi removida, referente ao glicerol formado nas reações, e posteriormente determinada sua massa em balança de precisão AAKER Bioprecisa modelo JH2102.

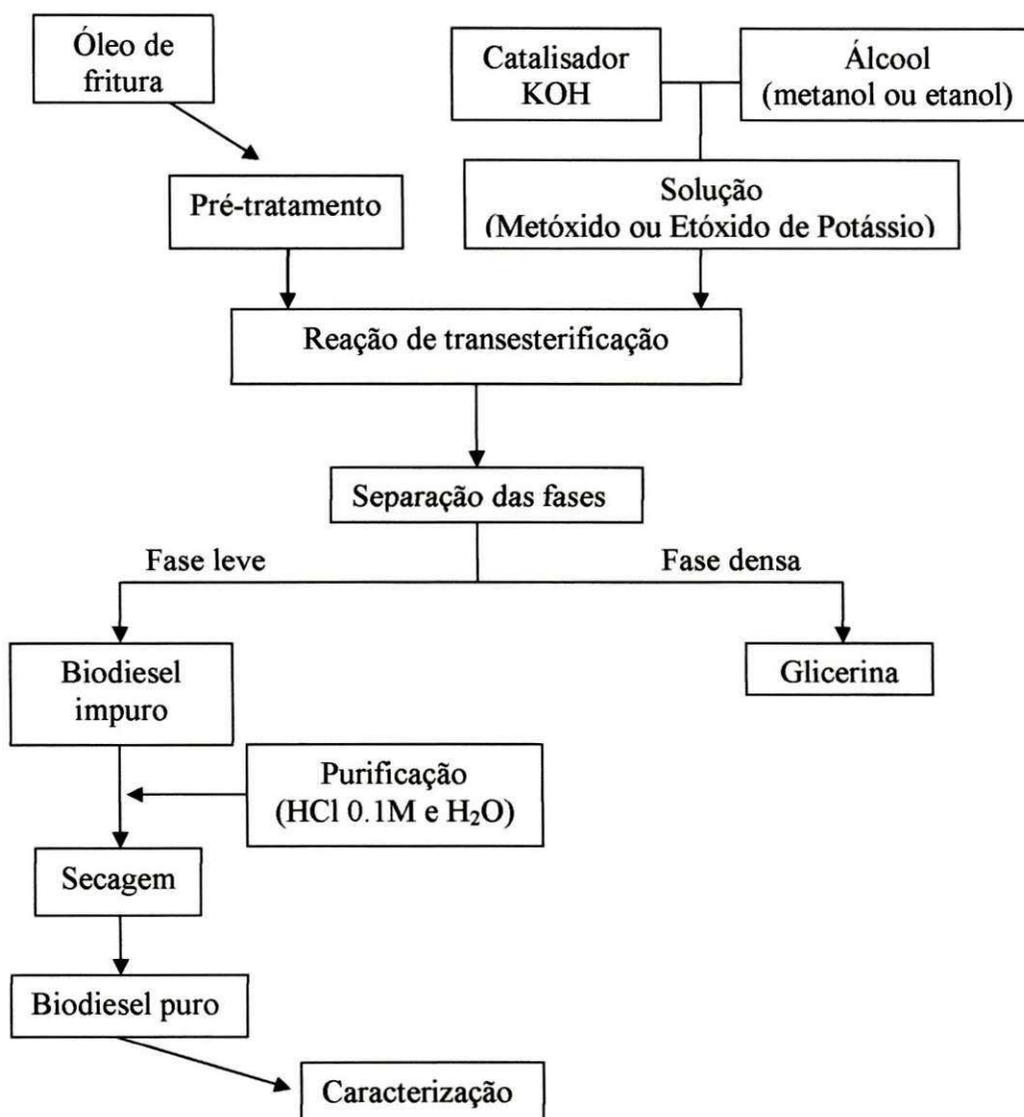
Depois, os biodieseis passaram por um processo consecutivo de lavagens com água destilada, com a finalidade de remover o excesso de álcool, catalisador e sabão formado durante a reação de transesterificação. A lavagem foi feita primeiro neutralizando o meio com uma solução de HCl a 0,1 N, seguido de adição de água destilada quente e depois à temperatura ambiente, para retirar algumas impurezas, inclusive o catalisador KOH, não consumido na reação, observando-se a alcalinidade da água de lavagem, com o indicador fenolftaleína 1% até o total desaparecimento da cor rósea.

Após a lavagem os biodieseis foram submetidos ao processo de secagem durante o período de uma hora, para retirar ao máximo os resíduos de água contidos nos biodieseis, pois a umidade é um dos principais inimigos na produção desse combustível.

Após o processo de obtenção, os biodieseis foram submetidos aos cálculos de rendimento e análises físico-químicas.



Resumidamente, o processo geral para produção dos biodieseis, envolvendo todas as etapas operacionais, é mostrado no seguinte fluxograma:



4.4 – CÁLCULO DE RENDIMENTO DO BIODIESEL

O cálculo de rendimento foi realizado em todos os biodieseis sintetizados, tomando nota da massa inicial do óleo como referência (M_o), e da massa final do biodiesel puro (M_b). Com isso, o valor do rendimento em massa foi obtido pela equação 4:

$$R = \frac{M_o}{M_b} \times 100\% \quad Eq.4$$

4.5 – TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DOS BODIESEIS METÍLICO E ETÍLICO DO ÓLEO DE FRITURA

4.5.1 – PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS DOS BODIESEIS METÍLICO E ETÍLICO DO ÓLEO DE FRITURA

As análises físico-químicas dos ésteres obtidos a partir da transesterificação metílica e etílica do óleo de fritura foram realizadas de acordo com os padrões estabelecidos pelo Regulamento Técnico nº 1/2008 da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, quanto à sua utilização do biodiesel como combustível para uso em motores do ciclo diesel (Tabela 4).

Tabela 4 – Parâmetros e seus respectivos métodos para a especificação do biodiesel.

Parâmetros	Métodos
Índice de acidez	ASTM D664
Índice de saponificação	Anotar
Viscosidade cinemática	ASTM D 445
Ponto de fluidez	Anotar
Ponto de névoa	Anotar
Ponto de fulgor	ASTM D93
Densidade	ASTM D1298 4052
Umidade	ASTM D6304

UFPA

4.5.2 – CROMATOGRAFIA

A identificação e quantificação dos perfis dos ácidos graxos foram realizadas para determinar o teor e composição dos ésteres nos biodieseis metílico e etílico do óleo de fritura. As análises cromatográficas foram realizadas em cromatógrafo Shimadzu modelo GCMS QP 2010, Atmosfera de Hélio, Coluna DB-5HT (Comprimento: 30 m; Diâmetro interno: 0,32 mm; Espessura do filme: 0,1 μ m), Detector de Massa, Biblioteca NISTQ02 da UFPB/Lacom.

4.5.3 – ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos em espectrofotômetro da marca BOMEM, modelo MB- 102, usando pastilhas de brometo de potássio (KBr), na faixa de 4000 – 400 cm^{-1} .

4.6 – ESTUDO TÉRMICO

4.6.1 – TERMOGRAVIMETRIA (TG)

As curvas termogravimétricas foram obtidas em uma Termobalança Shimadzu, sob atmosfera de ar sintético, na razão de aquecimento de 10 $^{\circ}$ C/min., massa de 10 mg e intervalo de temperatura de 25-600 $^{\circ}$ C. Estas curvas foram obtidas para verificar o perfil da decomposição térmica das amostras.

4.6.2 – ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL (DTA)

As curvas DTA foram obtidas em um Analisador Térmico TA Instruments, sob atmosfera de ar sintético, no intervalo de temperatura de 25-600 °C, na razão de aquecimento de 10 °C/min. e massa de 10 mg, para estudar as transições das amostras.

UFPA

5.0 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

A apresentação dos resultados com as respectivas discussões encontram-se divididas em tópicos, iniciando com o controle de qualidade da matéria prima, de acordo com as normas internacionais da American Oil Chemists Society (AOCS). A otimização das condições reacionais do processo de transesterificação do óleo de fritura e a caracterização dos ésteres metílico e etílico, foram realizadas de acordo com as normas nacionais da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) e as normas da Sociedade Americana para Testes e Materiais “American Society for Testing and Materials” (ASTM), da Organização Internacional de Padronização “International Organization for Standardization” (ISO) e do Comitê Europeu de Normalização “Comitê Européen de Normalisation” (CEN) indicadas na Resolução ANP N° 7 de 19.3.2008 – DOU 20.3.2008 no Regulamento Técnico ANP N° 1/2008.

5.1 – PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS DO ÓLEO DE FRITURA

A eficiência da reação de transesterificação está diretamente relacionada com a qualidade do óleo utilizado no processo de obtenção de biodiesel, ou seja, com a máxima remoção de sólidos suspensos, com os teores de água, acidez e de ácidos graxos livres.

A presença desses agentes no biodiesel pode promover várias reações indesejáveis, por exemplo, a reação de saponificação que forma um produto de má qualidade.

A literatura indica que as condições ideais para a produção de biodiesel, no que se refere à umidade e acidez, são valores abaixo de 0,5% e 1,0 mg de KOH/g respectivamente.

Como o sucesso do processo de produção de biodiesel, depende diretamente da preparação da matéria-prima, antes de iniciar as sínteses dos biodieseis, o óleo teve que ser filtrado para eliminar quaisquer vestígios de partículas suspensas e logo após, foram realizadas algumas análises físicas e químicas do óleo de fritura (Tabela 5).

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

Tabela 5 – Resultados das Análises físico-químicas do óleo de fritura.

Parâmetros	Óleo de fritura
Aspectos físicos	Líquido amarelo-alaranjado
Índice de acidez (mg KOH/g)	0,55
Índice de saponificação	190

O óleo de fritura apresentou resultados favoráveis, quanto sua utilização para produção de biodiesel. Apesar da cor do óleo de fritura na produção de biodiesel não ser considerado um parâmetro fundamental, esse pode fornecer indicativos da sua intensidade de utilização. O óleo coletado apresentava uma cor amarelo-alaranjado, índice de acidez e saponificação, dentro dos limites aceitáveis pela AOCS. Para efeito comparativo, um óleo de soja virgem apresenta cor clara e teor de AGL em torno de 0,1%.

Além de fornecer um indicativo sobre o grau de degradação do óleo, o conhecimento do teor de ácidos graxos livres na matéria-prima para produção de biodiesel é fundamental para a determinação da quantidade de catalisador necessária na reação de transesterificação.

5.2 – AVALIAÇÃO DOS PROCESSOS DE OBTENÇÃO DOS BODIESEIS METÍLICO E ETÍLICO

Após o processo de pré-tratamento do óleo de fritura, este foi submetido à reação de transesterificação para dar origem aos ésteres de ácidos graxos metílicos e etílicos, conforme o álcool adotado na síntese.

No presente trabalho, foi adotado o processo de catálise básica utilizando como catalisador o hidróxido de potássio (KOH), devido apresentar um bom rendimento e boa seletividade.

Conforme aludido anteriormente, o óleo utilizado nas duas reações deriva de uma única amostra. Inicialmente o óleo foi separado e pesado em diferentes béqueres. Em seguida foram preparadas as soluções alcoólicas para cada uma das reações.

5.3 – PRODUÇÃO DO BIODIESEL DE ÓLEO DE FRITURA VIA ROTA METÍLICA

Inicialmente pesou-se 500g do óleo de fritura em um béquer e em seguida preparou-se o metóxido de potássio misturando-se 100g de metanol com 5g de KOH, na razão molar óleo álcool 1:6 em um erlenmeyer sob agitação até a total dissolução do KOH.

Em seguida, adicionou-se o metóxido de potássio ao óleo de fritura, colocado sob agitação constante durante uma hora à temperatura ambiente, para efetuar a reação de transesterificação (Figura 8).



Figura 8 – Reação de transesterificação metílica do óleo de fritura.

Após uma hora a mistura foi transferida para um funil de decantação de 1000ml, com a finalidade de separar as fases. Observou-se a formação de duas fases distintas (Figura 9), das quais uma menos densa e mais clara que é o biodiesel e outra rica em glicerina, mais densa e escura.

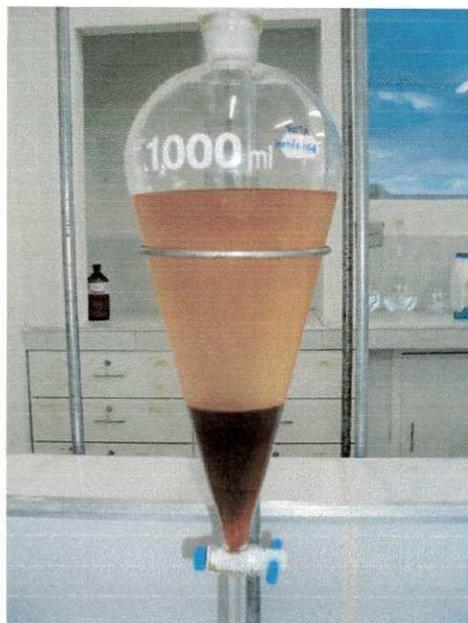


Figura 9 - Decantação da glicerina e do biodiesel de óleo de fritura via rota metílica.

Após um repouso de 24 horas, a glicerina foi recolhida e pesada e o biodiesel submetido ao processo de lavagem para remoção de impurezas. O peso da glicerina foi de 81,30g.

No início do processo de lavagem foi adicionado uma solução de HCl 0,1N de acordo com o volume do biodiesel, na proporção de 10%. Em seguida, a lavagem foi feita inicialmente com água destilada quente e depois à temperatura ambiente, para retirar algumas impurezas, inclusive o catalisador KOH, não consumido na reação, observando-se a alcalinidade da água de lavagem, com o indicador fenolftaleína até o total desaparecimento da cor rósea (Figura 10).

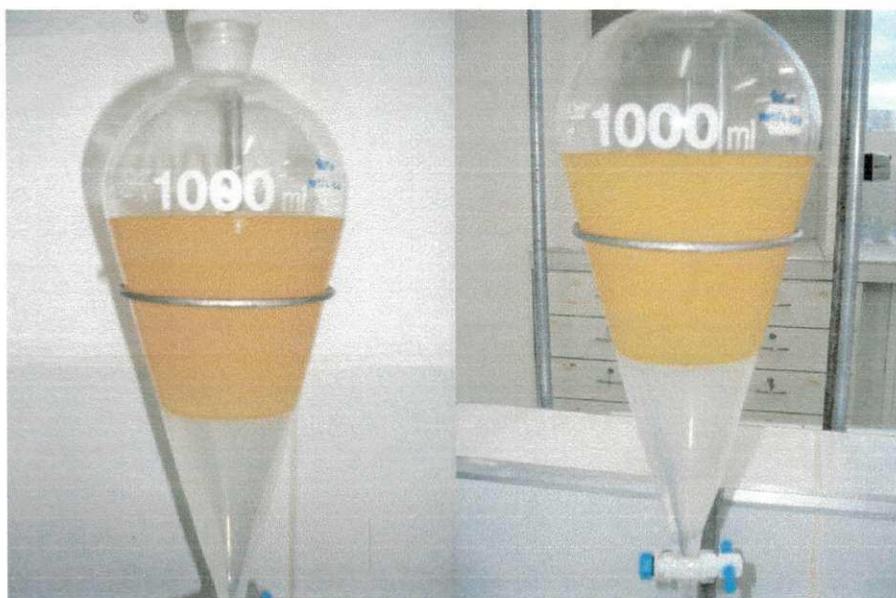


Figura 10– Processo de lavagem do biodiesel metílico.

Retirou-se o biodiesel em um béquer e colocou-o para secar em uma estufa, controlando a temperatura com termômetro, não ultrapassando a marca de 100°C, por 60 minutos. Depois de seco, colocou-o em um dessecador até atingir a temperatura ambiente e, logo após, pesou-se o biodiesel puro e o transferiu para um recipiente de cor âmbar para posteriores análises. O peso do biodiesel foi de 476,04g, com rendimento do processo reacional de 95%.

5.4 – PRODUÇÃO DO BODIESEL DE ÓLEO DE FRITURA VIA ROTA ETÍLICA

Inicialmente pesou-se 500g do óleo de fritura em béquer e em seguida preparou-se o etóxido de potássio misturando-se 150g de etanol com 5g de KOH, na razão molar óleo álcool 1:9 em um erlenmeyer sob agitação até dissolução do KOH (Figura 11).



Figura 11 – *Reação de transesterificação etílica do óleo de fritura.*

Em seguida, adicionou-se o etóxido ao óleo de fritura, sob agitação durante uma hora à temperatura ambiente, para efetuar a reação de transesterificação. Em seguida a mistura foi transferida para um funil de decantação de 1000 ml, para que ocorresse a separação das fases. Observou-se a formação de duas fases distintas (Figura 12), uma fase menos densa e mais clara, rica em ésteres etílicos e outra mais densa e escura rica em glicerina.

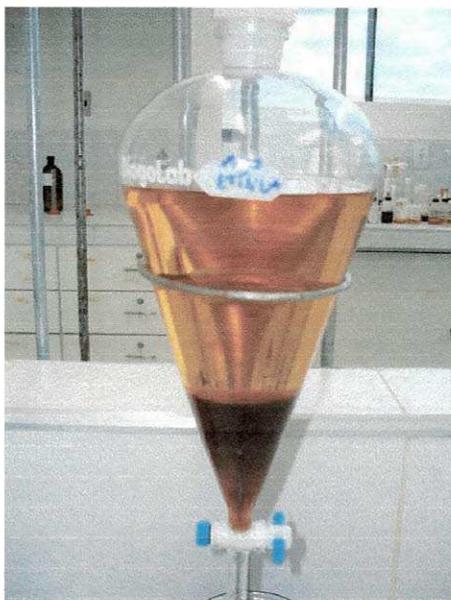


Figura 12 – Decantação da glicerina e do biodiesel de óleo de fritura via rota etílica.

Ao atingir essa etapa do processo o biodiesel está praticamente pronto, porém antes de ser utilizado é preciso remover qualquer traço de impureza existente. Após repouso de 24 horas, a glicerina foi recolhida e pesada e o biodiesel passou por processo de lavagem (Figura 13) com solução HCl 0,1N. O peso da glicerina foi de 86,49g.

O volume da solução de HCl foi determinado de acordo com o volume do biodiesel, na proporção de 10%. Em seguida, lavaram-se os ésteres de ácidos graxos etílicos inicialmente com água destilada quente e depois à temperatura ambiente, para retirar algumas impurezas, inclusive o catalisador KOH, não consumido na reação, observando-se a alcalinidade da água de lavagem, com o indicador fenolftaleína até o total desaparecimento da cor rósea.



Figura 13 – Processo de lavagem do biodiesel etílico.

O biodiesel foi seco em estufa a 100°C. Depois de seco, transferiu-se o biodiesel para um dessecador até atingir a temperatura ambiente, feito isso, o biodiesel puro foi pesado e depois transferido para um recipiente de cor âmbar para posteriores análises. O peso do biodiesel foi de 469,59g, com rendimento percentual de 94%.

O tempo de decantação para a separação das fases, biodiesel e glicerina, no biodiesel etílico foi mais lento do que no biodiesel metílico. Isto é justificado, devido ao álcool etílico solubilizar a glicerina.

5.5 – CARACTERIZAÇÕES FÍSICO-QUÍMICAS DOS BODIESEIS

A qualidade do biodiesel produzido é um fator fundamental que vai condicionar o funcionamento e o tempo de vida de um motor. Portanto, para que o éster metílico e/ou etílico seja aceito como combustível alternativo ao diesel faz-se necessário que esse produto esteja corroborando com as especificações, assegurando assim a sua qualidade.

No Brasil, estes parâmetros de qualidade foram inicialmente fixados pela Resolução ANP nº 42/2004, cuja proposta foi baseada em normas já existentes na Alemanha (DIN) e nos Estados Unidos (ASTM). Atualmente utiliza-se a Resolução ANP nº 7/2008 que contém o Regulamento Técnico nº 1/2008 para determinar a qualidade dos biodieseis (Tabela 6).

Tabela 6 – Caracterização físico-química do biodiesel metílico e etílico de óleo de fritura.

Ensaio	Biodiesel metílico	Biodiesel etílico	Reg. Téc. ANP 01/2008
Índice de acidez (mg KOH/g)	0,40	0,43	0,50
Índice de saponificação (mg KOH/g)	190	182	Anotar
Viscosidade cinemática (mm ² /s)	3,87	3,41	3,0 – 6,0
Ponto de fluidez (°C)	3,0	2,0	Anotar
Ponto de névoa (°C)	6,0	4,0	Anotar
Ponto de fulgor (°C)	183	162	Mín. 100°C
Densidade (kg/m ³)	856	890	850 – 900
Umidade (ppm)	482	498	500

Todas as características analisadas estão de acordo com os limites estabelecidos pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP).

O índice de acidez indica a quantidade de ácidos graxos livres, bem como, a oxidação, viscosidade, decomposição de gomas, existentes no biodiesel. Quando o biodiesel apresenta acidez elevada pode comprometer o sistema de distribuição, bem como, reduzir tempo de vida das bombas de combustível, mangueiras, filtros, dentre outros problemas.

A viscosidade é um parâmetro importante, responsável pela distribuição e atomização do combustível no motor. A resistência oferecida pelo biodiesel ao escoamento é analisada pela medida da viscosidade cinemática. Seu controle visa preservar a característica lubrificante nos motores, bem como um funcionamento adequado dos sistemas de injeção e bombas de combustível (CHRISTOFF, 2009). Valores de viscosidade inferiores ou superiores a faixa limite da ANP podem ocasionar diversos problemas aos motores automotivos, como por exemplo, o desgaste excessivo nas partes auto-lubrificantes do sistema de injeção, combustão incompleta e aumento da emissão de fumaça e de material particulado.

O ponto de névoa (PN) é a temperatura em que o líquido, por refrigeração, começa a cristalizar e o ponto de fluidez (PF) é a temperatura em que a aglomeração de cristais está disseminada o suficiente para impedir o escoamento livre do fluido (KNOTHE *et al*, 2006). Tanto o ponto de fluidez quanto o ponto de névoa do biodiesel metílico obtido neste trabalho, apresentaram resultados superiores ao biodiesel etílico. Os valores podem variar de acordo com a matéria-prima de origem e o álcool utilizado na reação de transesterificação.

O ponto de fulgor refere-se à temperatura mínima na qual o combustível entra em combustão, sob presença de chama. O ponto de fulgor do biodiesel tanto na rota metílica quanto na etílica, estão acima do valor mínimo estabelecido pela ANP, significando uma maior segurança de manuseio, armazenagem e utilização do que o diesel fóssil.

5.6 – CROMATOGRAFIA EM FASE GASOSA

Os biodieseis obtidos foram analisados através da cromatografia em fase gasosa (Figura 14), para determinar a composição e teor de ésteres dos ácidos graxos.



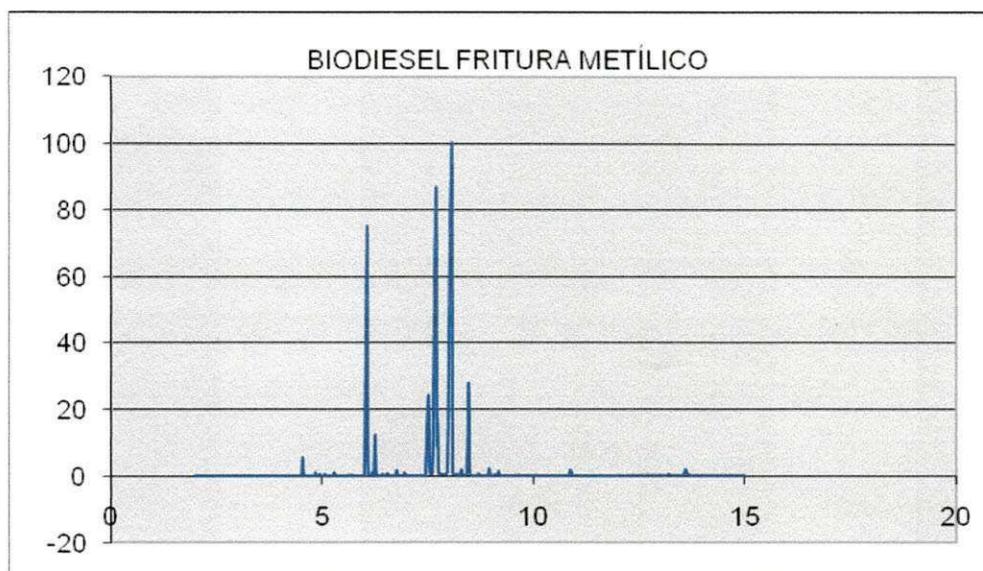


Figura 14 – Cromatograma do biodiesel de óleo de fritura metílico.

O cromatograma do biodiesel metílico de óleo de fritura (Figura 14) indicou maior predominância para o linoleato, oleato e palmitato de metila. Assim, o óleo de fritura usado apresenta composição semelhante ao óleo de soja virgem, cujos componentes majoritários são os ácidos graxos linoléico e oléico.

Tabela 7 – Composição dos ésteres metílicos do biodiesel de óleo de fritura.

Ácido Graxo	Nº de Carbonos	Tempo de retenção min.	Teor de Ester (%)
Palmitico	C 16:0	6,071	17,5
Esteárico	C 18:0	7,516	7,7
Oléico	C 18:1 (9)	7,699	29,0
Linoléico	C 18:2 (9,12)	8,071	30,5
Linolênico	C 18:3 (9,12,15)	8,468	4,2
Outros	-	-	1,2
Total			90,1

Os dados cromatográficos confirmaram a conversão do óleo de fritura em ésteres, indicando conversão com teor de ésteres de ácidos graxos de 90,1% abaixo do limite estabelecido pelo Regulamento Técnico da ANP (96,5%), o que indica necessidade de melhorar o processo de síntese (Tabela 7).

5.7 – ESPECTRO DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho foi utilizada para identificar os compostos formados no processo de transesterificação metílica e etílica do óleo de fritura, a partir dos grupos funcionais característicos (Figuras 15-16).

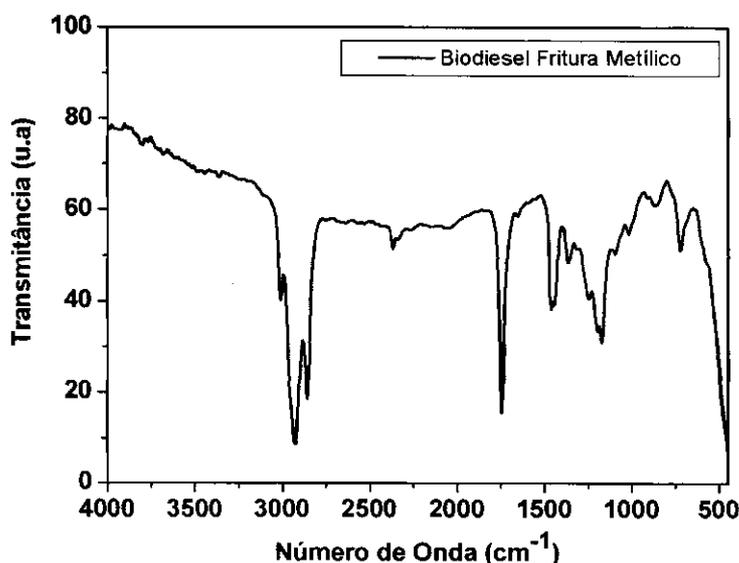


Figura 15 – Espectro infravermelho do biodiesel metílico do óleo de fritura

As principais bandas de absorção do biodiesel metílico de óleo de fritura e os respectivos grupos funcionais estão listados na Tabela 8.

Tabela 8 – Bandas de absorção no infravermelho do biodiesel metílico de óleo de fritura.

Banda de Absorção (cm ⁻¹)	Grau de Intensidade	Atribuição
2923,8	Forte	$\nu_{\text{ass}} \text{CH}_2$ alifático
2854,5	Forte	$\nu_{\text{s}} \text{CH}_2$ alifático
1743,5	Forte	$\nu_{\text{ass}} \text{C}=\text{O}$
1458	Média	$\delta_{\text{s}} \text{CH}_2$
1172,6	Fraca	$\nu_{\text{as}} \text{C}-\text{O}$
725,24	Média	ρCH_2

As bandas de absorção que aparecem no intervalo de 2923,8 e 2854,5 cm⁻¹ referem-se, respectivamente, as vibrações de estiramentos assimétricos e simétricos de CH₂ alifático. O espectro apresenta uma banda de absorção com intensidade forte em 1743,5 cm⁻¹, característico do estiramento C=O da carbonila, referente aos ésteres de ácidos graxos,

também em $1172,6\text{ cm}^{-1}$ uma banda vibracional fraca referente à deformação axial C-O do éster e em $725,24$ atribuída à deformação angular assimétrica fora do plano de CH_2 . Nota-se também a baixa umidade do biodiesel através da ausência da banda larga entre 2500 e 3000 cm^{-1} .

A Figura 16 ilustra o espectro infravermelho do biodiesel de óleo de fritura obtido pela rota etílica.

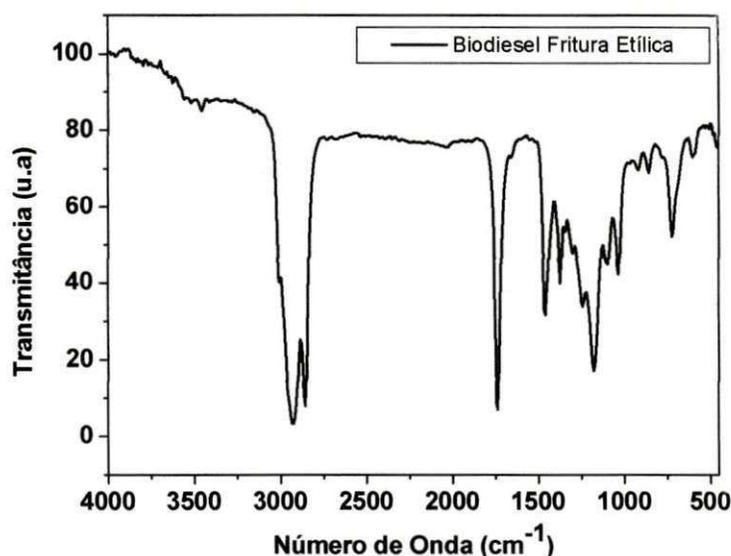


Figura 16 – Espectro infravermelho do biodiesel etílico do óleo de fritura

No espectro do biodiesel etílico de óleo de fritura verificam-se pequenos deslocamentos das bandas de absorção, quando comparadas as do biodiesel metílico (Tabela 9).

Tabela 9 – Bandas de absorção no infravermelho do biodiesel etílico de óleo de fritura.

Banda de Absorção (cm^{-1})	Grau de Intensidade	Atribuição
2931,5	Forte	$\nu_{\text{ass}} \text{CH}_3$
2854,5	Forte	$\nu_{\text{s}} \text{CH}_2$
1735,8	Forte	$\nu_{\text{ass}} \text{C=O}$
1459,1	Média	$\delta_{\text{s}} \text{CH}_2$
1180,3	Fraca	$\nu_{\text{as}} \text{C-O}$
725,18	Média	ρCH_2

O espectro do biodiesel etílico apresenta uma banda vibracional com intensidade forte em torno de $1735,8\text{ cm}^{-1}$ referente ao estiramento C=O da carbonila, e também em $1180,3\text{ cm}^{-1}$ uma banda de absorção relacionada à deformação axial C-O do éster. Em $1459,1\text{ cm}^{-1}$ a banda

foi atribuída à deformação angular simétrica no plano metileno (δ_s CH₂). Na região entre 2500 e 3000 cm⁻¹, observa-se a presença de uma pequena banda de estiramento atribuída a O-H.

5.8 – ESTUDO TÉRMICO

5.8.1 – TERMOGRAVIMETRIA (TG)

Para avaliar o perfil termogravimétrico do biodiesel metílico e etílico do óleo de fritura, foram obtidas curvas TG/DTG das amostras utilizando atmosfera oxidante, na razão de aquecimento de 10°C.min⁻¹, conforme Figuras 17-18.

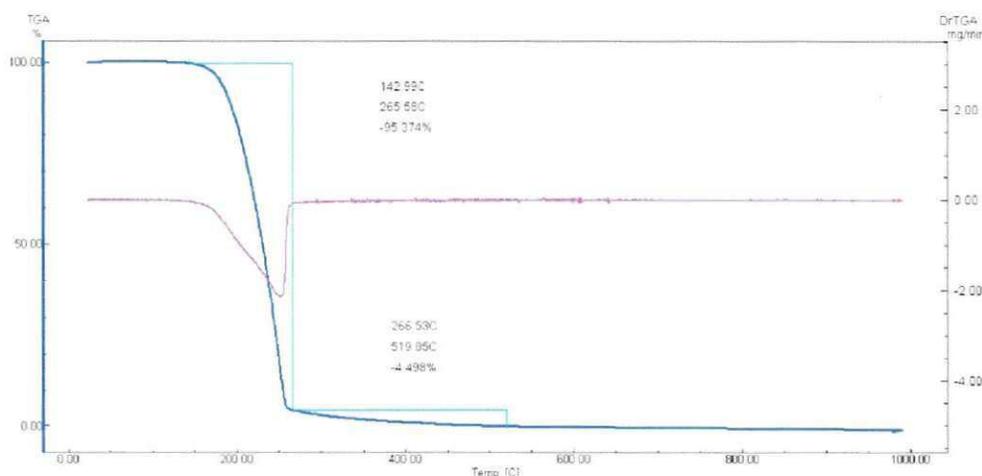


Figura 17 – Curvas TG/DTG do Biodiesel de Óleo de fritura metílico.

As curvas TG/DTG do biodiesel metílico de óleo de fritura apresentaram duas etapas de perda de massa. A primeira etapa no intervalo de 143 a 267°C, com perda de massa de 95,4 % e a segunda etapa no intervalo de 267 a 520°C, com perda de massa de 4,5%, sendo as mesmas atribuídas aos processos de volatilização e/ou decomposição dos ésteres metílicos, principalmente linoleato e oleato de metila (Figura 17).

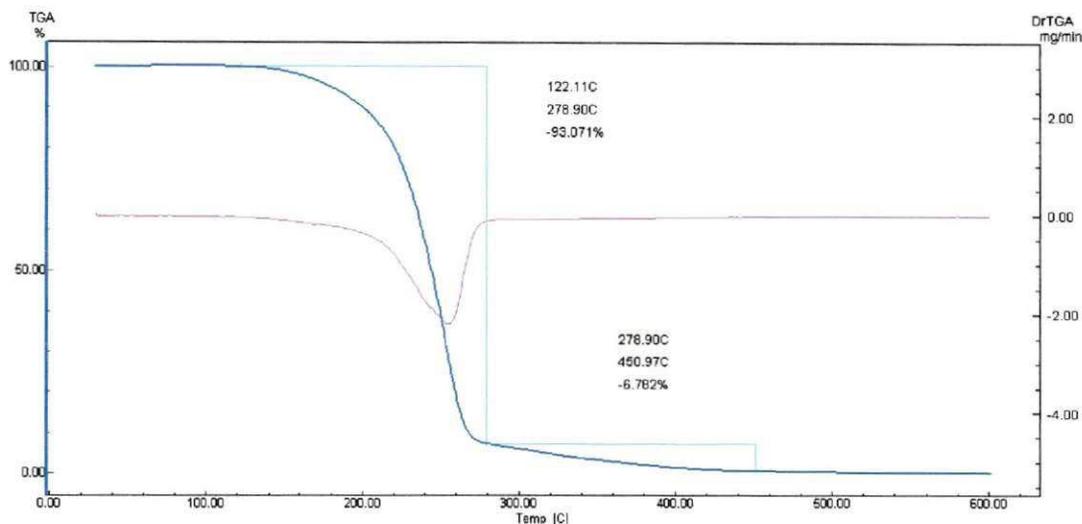


Figura 18 – Curvas TG/DTG do Biodiesel de Óleo de fritura etílico.

As curvas TG/DTG do biodiesel etílico de óleo de fritura apresentaram duas etapas de perda de massa. A primeira etapa no intervalo de 122 a 279°C, com perda de massa de 93,1 % e a segunda etapa no intervalo de 279 a 451°C, com perda de massa de 6,8%, sendo as mesmas atribuídas aos processos de volatilização e/ou decomposição dos ésteres etílicos (Figura 18).

Comparando as amostras verificou-se que o biodiesel metílico foi mais estável do que o biodiesel etílico. O biodiesel metílico permaneceu estável termicamente até 143 °C e o biodiesel etílico até 122 °C.

5.8.2 – ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL (DTA)

A análise térmica diferencial (DTA) foi utilizada para verificar as transições físicas e/ou químicas ocorridas no processo de decomposição térmica dos ésteres metílico e etílico do óleo de fritura.

Nas curvas DTA do biodiesel metílico de óleo de fritura observaram-se quatro transições exotérmicas, a primeira com temperatura de pico de 193 °C, a segunda com temperatura de pico de 255 °C, a terceira com temperatura de pico 368 °C e a quarta com temperatura de pico de 474 °C (Figura 19). Essas transições foram atribuídas ao processo de combustão dos ésteres metílicos que compõem o biodiesel de óleo de fritura, principalmente o linoleato e oleato de metila, conforme determinado pela cromatografia.

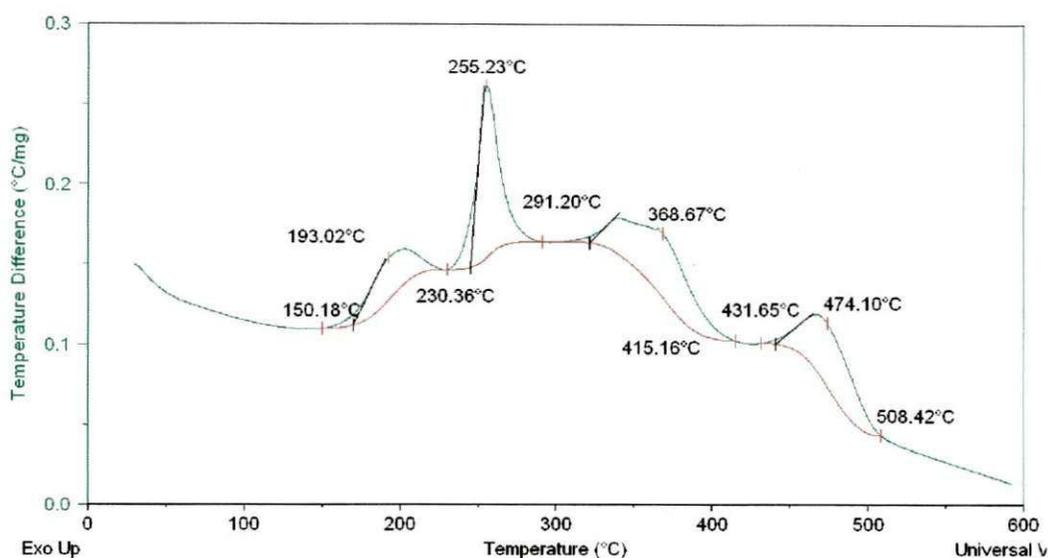


Figura 19 – Curva DTA do biodiesel metílico do óleo de fritura

Nas curvas DTA do biodiesel etílico de óleo de fritura observaram-se quatro transições exotérmicas, a primeira com temperatura de pico de 182 °C, a segunda com temperatura de pico de 264 °C, a terceira com temperatura de pico 368 °C e a quarta com temperatura de pico de 484 °C (Figura 20). Essas transições também foram atribuídas ao processo de combustão dos ésteres etílicos que compõem o biodiesel de óleo de fritura.

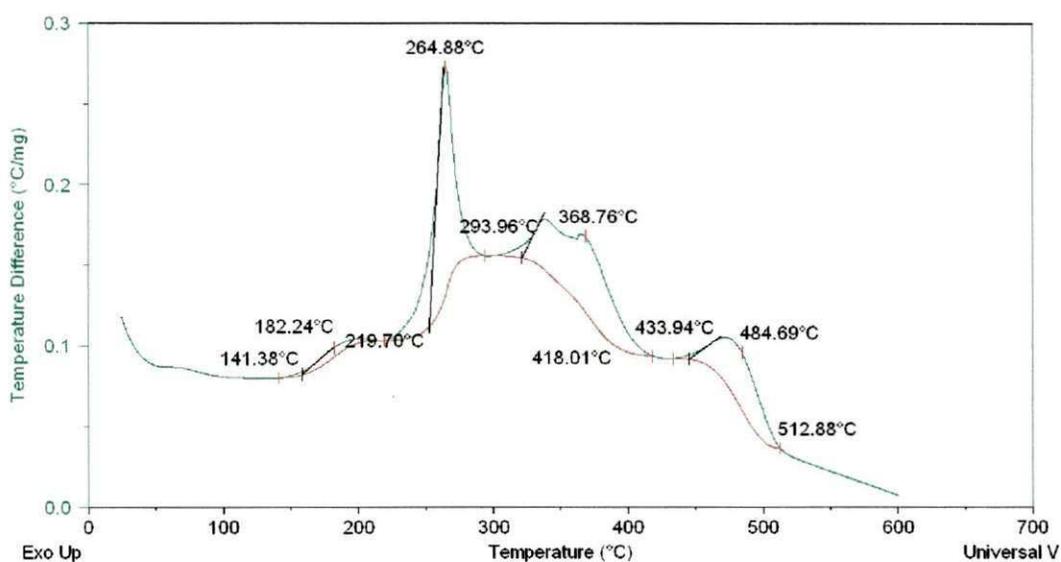


Figura 20 – Curva DTA do biodiesel etílico do óleo de fritura

6.0 – CONCLUSÃO

As caracterizações físico-químicas do óleo de fritura demonstraram que o mesmo apresentou resultados satisfatórios quanto a sua utilização para obtenção do biodiesel. Não sendo necessário passar pelo processo de neutralização.

No processo de obtenção do biodiesel de óleo de fritura, o rendimento reacional nas rotas metílica e etílica foi de 95% e 94%, respectivamente.

Os dados cromatográficos confirmaram a conversão do óleo de fritura em ésteres, indicando conversão com teor de ésteres de 90,1% do biodiesel metílico, abaixo do limite estabelecido pelo Regulamento Técnico da ANP (96,5%), o que indica necessidade de melhorar o processo de síntese.

De acordo com os ensaios realizados (acidez, umidade, viscosidade, fulgor, densidade) as propriedades físico-químicas do biodiesel metílico e etílico de óleo de fritura estão dentro das especificações exigidas pelo Regulamento Técnico nº 1/2008 da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP).

Os resultados do índice de acidez dos biodieseis apresentaram valores baixos. No que diz respeito à viscosidade cinemática, os biodieseis nas rotas metílica e etílica demonstraram bons resultados de escoamento, o que é considerado um fator importante em motores do ciclo diesel. Além de apresentar ponto de fulgor elevado, o que reduz o risco de transporte e manuseio do biodiesel.

Os espectros de infravermelho indicaram as principais bandas de absorção do biodiesel metílico e etílico de óleo de fritura e seus respectivos grupos funcionais, além de mostrar que ambos os biodieseis apresentaram baixa umidade.

As curvas TG/DTG das amostras de biodiesel de óleo de fritura apresentaram duas etapas de perda de massa atribuídas aos processos de volatilização e/ou decomposição dos ésteres. Comparando as amostras verifica-se que o biodiesel metílico foi mais estável do que o biodiesel etílico. O biodiesel metílico permaneceu estável termicamente até 143 °C e o biodiesel etílico até 122 °C.

Nas curvas DTA dos biodieseis observaram-se quatro transições exotérmicas, atribuídas ao processo de combustão dos ésteres.

Embora derivem de óleo de fritura residual, os biodieseis metílico e etílico apresentaram resultados satisfatórios quanto a sua caracterização e estabilidade térmica.



REFERÊNCIAS

ALBUQUERQUE, G. A. **Obtenção e caracterização físico-química do biodiesel de canola.** João Pessoa, Programa de Pós-Graduação em Química, UFPB, 2006. Dissertação de Mestrado.

ANP. **Agência Nacional do Petróleo, Gás e Bicomcombustíveis. Resolução nº 7.** Disponível em: <<http://www.anp.gov.br>>. Acesso em: 15 de Abril de 2010.

ANTOLÍN, G.; TINAUT, F.V.; BRICEÑO, Y.; CASTAÑO, V.; PÉREZ, C.; RAMÍREZ, A.I. **Optimisation of biodiesel production by sunflower oil transesterification.** *Bioresource Technology*, 83:11-114, 2003.

ANVISA: < <http://www.anvisa.gov.br>>, **Informe Técnico nº 11, de 5 de outubro de 2004** Acesso em 10 de janeiro de 2010.

ARELLANO, D. B. **Óleos & Grãos.** 1993, 13, 10.

BARNWAL B. K.; SHARMA, M. P. **Prospects of biodiesel production from vegetable oils in India.** *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 9:363–378, 2005.

BILICH, F.; DASILVA, R. **Análise multicritério da produção de biodiesel.** *Anais do XIII SIMPEP.* Bauru, SP, Brasil, 6 a 8 de Novembro de 2006. Disponível em: www.simpep.feb.unesp.br/anais/anais_13/artigos/635.pdf. Acesso em: 25 de Março de 2010.

BIODIESELBRASIL, **Legislação e Decretos sobre Biodiesel.** Disponível em ><http://www.biodieselbr.com/biodiesel/legislacao/legislacao-biodiesel.htm>< Acesso em 04 de janeiro de 2010.

BIODIVERSIDADE, **Informativo on line** – <<http://www.biodiversidade.com>> Acesso em 02 de Abril de 2010.

CANDEIA R. A. **Biodiesel de Soja: Síntese, Degradação e Misturas Binárias,** João Pessoa Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal da Paraíba (UFPB), 2008. *Tese de Doutorado*

CHRISTOFF, P. **Produção de Biodiesel a partir do Óleo Residual de Fritura Comercial. Estudo de Caso: Guaratuba, Litoral Paranaense.** Curitiba, Mestrado em Desenvolvimento de Tecnologias Área de Concentração – Tecnologias Energeticas. Instituto de Tecnologia para desenvolvimento – LATEC. Instituto de Engenharia do Paraná – IEP, 2006. *Dissertação de Mestrado*

CHIARANDA, M. *et al.* **A produção do biodiesel no Brasil e aspectos do PNPB, 2005.** Disponível em < <http://www.anp.gov.br>> Acesso em 07 de Abril de 2010.

CONCEIÇÃO, M. M. **Estudo termoanalítico e cinético do milho e derivados.** João Pessoa, Programa de Pós Graduação em Química, UFPB, 2000. *Dissertação de Mestrado.*

COSTA NETO, P. R.; FREITAS, R. J. S.; Boletim CEPPA 1996, 14, 163

COSTA NETO, P. R.; FREITAS, R. L. S. **Produção de bicomcombustível alternativo ao diesel através da transesterificação através do óleo de soja usado em frituras.** Química Nova, São Paulo, v. 23, n. 4, p. 3-12, jul./ago. 2000.

DANTAS, H. J.; **Estudo Termoanalítico, Cinético e Reológico de Biodiesel Derivado do Óleo de Algodão,** João Pessoa, Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal da Paraíba (UFPB), - PB, 2006b. *Dissertação de Mestrado.*

DANTAS, M. B. **Obtenção, Caracterização e Estudo Termoanalítico de Biodiesel de Milho.** João Pessoa, Programa de Pós-Graduação em Química, UFPB, 2006a. *Dissertação de Mestrado*

DARNOKO, D.; CHERYAN, M. **Kinetics of palm oil transesterification in a batch reactor.** *Journal of American Oil Chemical Society*, 77:1263, 2000.

ENCINAR, J. M.; GONZÁLEZ, J. F.; SABIO, E.; RAMIRO, M. J.; *Ind.Eng.Chem.Res.v. 38, p. 2927.1999.*

FACABIODIESEL. **Estudo da utilização do biodiesel de óleo de fritura usado em motores de combustão interna.** Disponível em: <<http://www.facabiodiesel.com.br>>. Acesso em 10 de abril de 2010.

FARIAS, M. F. **Avaliação do comportamento termoanalítico e oxidativo do biodiesel de mamona.** Programa de Pós-Graduação - Natal. 2006. *Dissertação de Mestrado.*

FERRARI, R. A. OLIVEIRA, V. da 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, 2005.

GERPEN, J. V. **Biodiesel processing and production.** Fuel Processing Technology, 86:1097– 1107, 2005.

HOLANDA, A.; **Biodiesel e inclusão social**, 1 ed., Conselho de Altos Estudos – Câmara de Deputados, Brasília, 2004.

LIMA, J. R.; GONÇALVEZ, L. A. C. In: **Anais do Simpósio sobre Qualidade Tecnológica e Nutricional de Óleos e Processos de Frituras**; Sociedade Brasileira de Óleos e Gorduras; São Paulo, SP, 1997; p. 144

KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P. **Manual do Biodiesel, 2006.** Traduzido do original (The Biodiesel Handbok por Luiz Pereira Ramos, São Paulo: ed. Blucher.

MEHER, L. C.; Vidya Sagar. D.; Naik S. N.; **Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2006**, 10, 248.

MITTELBACH, M.; TRITTHART, P.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1988**, 65, 1185

MORETTO, E.; FETT, R. **Tecnologia de óleos e gorduras vegetais.** Rio de Janeiro: Varela, 1998.

MOTHE, C. G. e AZEVEDO, A. D. **Análise térmica de Materiais, 2002.** Ed. Editora. São Paulo. p 27, 29, 30-31, 115.

MOURA, K. R. Marques.. **Otimização do processo de Produção de biodiesel metílico do sebo bovino aplicado um deliamento composto central rotacional (DCCR) e a avaliação da estabilidade térmica.** Programa de Pós-Graduação – João Pessoa, 2008. *Tese de Doutorado*

NETO, P. R. C.; ROSSI, L. F. S.; ZAGONEL, G. F.; RAMOS, L. P. **Utilization of used frying oil for the production of biodiesel.** Química Nova, 23:531-537, 2000.

NOGUEIRA, L. A. H. *et al.*, Agência Nacional de Energia Elétrica. Adaptado pelo DPA/MAPA, 2005.

OLIVEIRA, L. B.; COSTA, A. O. **Biodiesel: Uma Experiência de Desenvolvimento Sustentado**. Rio de Janeiro. IX CBE, 4:17-72, 2002.

OLIVÉRIO, J. O. **Implantação das usinas de biodiesel**. FIESP, São Paulo, 2005.

PARENTE, E. J. S.; **Biodiesel – Uma aventura tecnológica num país engraçado**, 1ª, Tecbio, Fortaleza. 2003

PLANK, C.; LORBEER, E.; *J. Chromatogr.* 1994, 683, 95

RAMOS, L. P.; In: **Anais do Congresso Brasileiro de Soja**; Centro Nacional de Pesquisa de Soja; Empresa Nacional de Pesquisa Agropecuária; Londrina, PR, 17 a 20 de maio, 1999; p. 233.

SANTOS. J.R.J. **Biodiesel de babaçu: avaliação térmica, oxidativa e misturas binárias**. Programa de Pós – Graduação - João Pessoa.2008 *Tese de Doutorado*

SANTOS, N. A. **Propriedades Termo-oxidativas e Fluxo do biodiesel de Babaçu (Orbignyaphalerata)**. Programa de Pós-Graduação em Química, UFPB, 2008. *Dissertação de Mestrado*.

SOARES. J. D.; LIMA, L.N.;SANTOS, J.C.O. **Síntese de Caracterização do Biodiesel Derivado do óleo de Soja Usado em Fritura**. Anais do I Congresso Norte Nordeste de Química ANNQ. Natal, RN, Brasil, 2007. Disponível em: www.annq.org/congresso2007/trabalhos_apresentados/t102.pdf.

SOLOMONS, T. W. G. **Química orgânica 1**. LTC Livros Técnicos e Científicos S.A., 6.ed, 1996.

SUAREZ, P.A.Z.; MENEGHETTI, S.M.P.; MENEGHETTI, R.M.;WOLF, C.R. **Transformação de triglicerídeos em combustíveis, materiais polímeros e insumos químicos: Algumas aplicações da catálise na oleoquímica**. Química Nova, V 30 (3) p. 667-676,2007.

TECBIO. Disponível no site:<<http://www.tecbio.com.br/BiodieselnoBrasil>> Acessado em: 10 de Abril de 2010.

VARGAS, R. M.; SCHUCHARDT, U. & SERCHELI, R.; *Journal Brazilian Chemists Society*. v. 9(1), p. 199-210, 1998

WANG, W. G.; LYONS, D. W.; CLARK, N. N.; GAUTAM, M. **Emissions from nine heavy trucks fueled by diesel and biodiesel blend without engine modification.** *Environ. Sci. Technol.*, 34:933-939, 2000.

1234
1234

Anexo I

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS

RESOLUÇÃO ANP Nº 7, DE 19.3.2008 - DOU 20.3.2008

O DIRETOR-GERAL da AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS – ANP, no uso de suas atribuições,

Considerando o disposto no inciso I, art. 8º da Lei nº 9.478, de 6 de agosto de 1997, alterada pela Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005 e com base na Resolução de Diretoria nº 207, de 19 de março de 2008,

Considerando o interesse para o País em apresentar sucedâneos para o óleo diesel;

Considerando a Lei nº 11.097 de 13 de janeiro de 2005, que define o biodiesel como um combustível para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão, renovável e biodegradável, derivado de óleos vegetais ou de gorduras animais, que possa substituir parcial ou totalmente o óleo diesel de origem fóssil;

Considerando as diretrizes emanadas pelo Conselho Nacional de Política Energética – CNPE, quanto à produção e ao percentual de biodiesel na mistura óleo diesel/biodiesel a ser comercializado; e

Considerando a necessidade de estabelecer as normas e especificações do combustível para proteger os consumidores, resolve:

Art. 1º Fica estabelecida no Regulamento Técnico ANP, parte integrante desta Resolução, a especificação do biodiesel a ser comercializado pelos diversos agentes econômicos autorizados em todo o território nacional.

Parágrafo único. O biodiesel deverá ser adicionado ao óleo diesel na proporção de 2% em volume a partir de 1º de janeiro de 2008 ou em proporção definida por legislação aplicável.

Art. 2º Para efeitos desta Resolução, define-se:

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, parte integrante desta Resolução;

II – mistura óleo diesel/biodiesel – BX – combustível comercial composto de (100-X)% em volume de óleo diesel, conforme especificação da ANP, e X% em volume do biodiesel, que deverá atender à regulamentação vigente;

III – mistura autorizada óleo diesel/biodiesel – combustível composto de biodiesel e óleo diesel em proporção definida quando da autorização concedida para uso experimental ou para uso específico conforme legislação específica;

IV – produtor de biodiesel – pessoa jurídica autorizada pela ANP para a produção de biodiesel;

V – distribuidor – pessoa jurídica autorizada pela ANP para o exercício da atividade de distribuição de combustíveis líquidos derivados de petróleo, álcool combustível, biodiesel, mistura óleo diesel/biodiesel especificada ou autorizada pela ANP e outros combustíveis automotivos;

VI – batelada – quantidade segregada de produto em um único tanque que possa ser caracterizada por um "Certificado da Qualidade".

Art. 3º O biodiesel só poderá ser comercializado pelos Produtores, Importadores e Exportadores de biodiesel, Distribuidores e Refinarias autorizadas pela ANP.

DEPARTAMENTO DE REGISTRO

§ 1º Somente os Distribuidores e as Refinarias autorizados pela ANP poderão proceder mistura óleo diesel/biodiesel para efetivar sua comercialização.

§ 2º É vedada a comercialização do biodiesel diretamente de produtores, importadores ou exportadores a revendedores.

Art. 4º Os Produtores e Importadores de biodiesel deverão manter sob sua guarda, pelo prazo mínimo de 2 (dois) meses a contar da data da comercialização do produto, uma amostra-testemunha, de 1 (um) litro, referente à batelada do produto comercializado, armazenado em embalagem apropriada de 1 (um) litro de capacidade, fechada com batoque e tampa plástica com lacre, que deixe evidências em caso de violação, mantida em local protegido de luminosidade e acompanhada de Certificado da Qualidade.

§ 1º O Certificado da Qualidade deverá indicar a data de produção, as matérias-primas utilizadas para obtenção do biodiesel, suas respectivas proporções e observar todos os itens da especificação constante do Regulamento Técnico, bem como ser firmado pelo responsável técnico pelas análises laboratoriais efetivadas, com a indicação legível de seu nome e número da inscrição no órgão de classe.

§ 2º O produto somente poderá ser liberado para a comercialização após a sua certificação, com a emissão do respectivo Certificado da Qualidade, que deverá acompanhar o produto.

§ 3º Após a data de análise de controle de qualidade da amostra, constante do Certificado da Qualidade, se o produto não for comercializado no prazo máximo de 1 (um) mês, deverá ser novamente analisada a massa específica a 20°C. Caso a diferença encontrada com relação à massa específica a 20°C do Certificado da Qualidade seja inferior a 3,0 kg/m³, deverão ser novamente avaliadas o teor de água, o índice de acidez e a estabilidade à oxidação a 110°C. Caso a diferença seja superior a 3,0 kg/m³, deverá ser realizada a recertificação completa segundo esta Resolução.

§ 4º As análises constantes do Certificado da Qualidade só poderão ser realizadas em laboratório do próprio produtor ou contratado, os quais deverão ser inspecionados pela ANP.

§ 5º Os laboratórios contratados mencionados no parágrafo anterior deverão cadastrar-se junto à ANP, após inspeção da ANP, conforme protocolo indicado no sítio da ANP.

§ 6º No caso de certificação do biodiesel utilizando laboratório próprio e contratado, o Produtor deverá emitir Certificado da Qualidade único, agrupando todos os resultados que tenha recebido do laboratório cadastrado pela ANP. Esse Certificado deverá indicar o laboratório responsável por cada ensaio.

§ 7º A amostra-testemunha e seu Certificado da Qualidade deverão ficar à disposição da ANP para qualquer verificação julgada necessária, pelo prazo mínimo de 2 meses e 12 meses, respectivamente.

§ 8º Os Produtores deverão enviar à ANP, até o 15º (décimo quinto) dia do mês, os dados de qualidade constantes dos Certificados da Qualidade, emitidos no mês anterior, com a devida indicação do material graxo e álcool usados para a produção do biodiesel certificado.

§ 9º Os Produtores deverão enviar à ANP, até 15 (quinze) dias após o final de cada trimestre civil, os resultados de uma análise completa (considerando todas as características e métodos da especificação) de uma amostra do biodiesel comercializado no trimestre correspondente e, em caso de nesse período haver mudança de tipo de matéria-prima, o produtor deverá analisar um número de amostras correspondente ao número de tipos de matérias-primas utilizadas.

§ 10. Os dados de qualidade mencionados nos parágrafos oitavo e nono deste artigo deverão ser encaminhados, em formato eletrônico, seguindo os modelos disponíveis no sítio da ANP, para o endereço: cerbiodiesel@anp.gov.br.

§ 11. A ANP poderá cancelar o cadastro de laboratório indicado pelo Produtor, quando da detecção de não-conformidade quanto ao processo de certificação de biodiesel.

Art. 5º A documentação fiscal, referente às operações de comercialização e de transferência de biodiesel realizadas pelos Produtores e Importadores de biodiesel, deverá ser acompanhada de cópia legível do respectivo Certificado da Qualidade, atestando que o produto comercializado atende à especificação estabelecida no Regulamento Técnico.

Parágrafo único. No caso de cópia emitida eletronicamente, deverão estar indicados, na cópia, o nome e o número da inscrição no órgão de classe do responsável técnico pelas análises laboratoriais efetivadas.

Art. 6º A ANP poderá, a qualquer tempo, submeter os Produtores e Importadores de biodiesel, bem como os laboratórios contratados à inspeção técnica de qualidade sobre os procedimentos e equipamentos de medição que tenham impacto sobre a qualidade e a confiabilidade dos serviços e que trata esta Resolução, bem como coletar amostra de biodiesel para análise em laboratórios contratados.

§ 1º Esta inspeção técnica poderá ser executada diretamente pela ANP com apoio de entidade contratada ou órgão competente sobre os procedimentos e equipamentos de medição que tenham impacto na qualidade e confiabilidade das atividades de que trata esta Resolução.

§ 2º O produtor ou laboratório cadastrado na ANP ficará obrigado a apresentar documentação comprobatória das atividades envolvidas no controle de qualidade do biodiesel, caso seja solicitado.

Art. 7º É proibida adição ao biodiesel de: corante em qualquer etapa e quaisquer substâncias que alterem a qualidade do biodiesel na etapa de distribuição.

Art. 8º A adição de aditivos ao biodiesel na fase de produção deve ser informada no Certificado da Qualidade, cabendo classificar o tipo.

Art. 9º O não atendimento ao estabelecido na presente Resolução sujeita os infratores às sanções administrativas previstas na Lei nº 9.847, de 26 de outubro de 1999, alterada pela Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005, e no Decreto nº 2.953, de 28 de janeiro de 1999, sem prejuízo das penalidades de natureza civil e penal.

Art. 10. Os casos não contemplados nesta Resolução serão analisados pela Diretoria da ANP.

Art. 11. Fica concedido, aos produtores e importadores de biodiesel, o prazo máximo de até 30 de junho de 2008 para atendimento ao disposto no Regulamento Técnico anexo a esta Resolução, período no qual poderão ainda atender à especificação constante da Resolução ANP nº 42, de 24 de novembro 2004.

Art. 12. Esta Resolução entra em vigor na data de sua publicação no Diário Oficial da União.

Art. 13. Fica revogada a Resolução ANP nº 42, de 24 de novembro 2004, observados os termos do art. 11 desta Resolução.

HAROLDO BORGES RODRIGUES LIMA

ANEXO

REGULAMENTO TÉCNICO ANP Nº 1/2008

1. Objetivo

Este Regulamento Técnico aplica-se ao biodiesel, de origem nacional ou importada, a ser comercializado em território nacional adicionado na proporção prevista na legislação aplicável ao óleo diesel conforme a especificação em vigor, e em misturas específicas autorizadas pela ANP.

2. Normas Aplicáveis

A determinação das características do biodiesel será feita mediante o emprego das normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), das normas internacionais "American Society for Testing and Materials" (ASTM), da "International Organization for Standardization" (ISO) e do "Comité Européen de Normalisation" (CEN).

Os dados de incerteza, repetitividade e reprodutibilidade fornecidos nos métodos relacionados neste Regulamento devem ser usados somente como guia para aceitação das determinações em duplicata do ensaio e não devem ser considerados como tolerância aplicada aos limites especificados neste Regulamento.

A análise do produto deverá ser realizada em uma amostra representativa do mesmo obtida segundo métodos ABNT NBR 14883 – Petróleo e produtos de petróleo – Amostragem manual ou ASTM D 4057 – Prática para Amostragem de Petróleo e Produtos Líquidos de Petróleo (Practice for Manual Sampling of Petroleum and Petroleum Products) ou ISO 5555 (Animal and vegetable fats and oils – Sampling).

As características constantes da Tabela de Especificação deverão ser determinadas de acordo com a publicação mais recente dos seguintes métodos de ensaio:

2.1. Métodos ABNT

MÉTODO	TÍTULO
NBR 6294	Óleos lubrificantes e aditivos - Determinação de cinza sulfatada
NBR 7148	Petróleo e produtos de petróleo - Determinação da massa específica, densidade relativa e °API - Método do densímetro
NBR 10441	Produtos de petróleo - Líquidos transparentes e opacos - Determinação da viscosidade cinemática e cálculo da viscosidade dinâmica
NBR 14065	Destilados de petróleo e óleos viscosos - Determinação da massa específica e da densidade relativa pelo densímetro digital.
NBR 14359	Produtos de petróleo - Determinação da corrosividade - método da lâmina de cobre
NBR 14448	Produtos de petróleo - Determinação do índice de acidez pelo método de titulação potenciométrica
NBR 14598	Produtos de petróleo - Determinação do Ponto de Fulgor pelo aparelho de vaso fechado Pensky-Martens
NBR 14747	Óleo Diesel - Determinação do ponto de entupimento de filtro a frio
NBR 15341	Biodiesel - Determinação de glicerina livre em biodiesel de mamona por cromatografia em fase gasosa
NBR 15342	Biodiesel - Determinação de monoglicerídeos, diglicerídeos em biodiesel de mamona por cromatografia em fase gasosa
NBR 15343	Biodiesel - Determinação da concentração de metanol e/ou etanol por cromatografia gasosa

NBR 15344	Biodiesel - Determinação de glicerina total e do teor de triglicerídeos em biodiesel de mamona
NBR 15553	Produtos derivados de óleos e gorduras - Ésteres metílicos/etílicos de ácidos graxos - Determinação dos teores de cálcio, magnésio, sódio, fósforo e potássio por espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICPOES)
NBR 15554	Produtos derivados de óleos e gorduras - Ésteres metílicos/etílicos de ácidos graxos - Determinação do teor de sódio por espectrometria de absorção atômica
NBR 15555	Produtos derivados de óleos e gorduras - Ésteres metílicos/etílicos de ácidos graxos - Determinação do teor de potássio por espectrometria de absorção atômica
NBR 15556	Produtos derivados de óleos e gorduras - Ésteres metílicos/etílicos de ácidos graxos - Determinação de sódio, potássio, magnésio e cálcio por espectrometria de absorção atômica
NBR 15586	Produtos de petróleo - Determinação de microrresíduo de carbono
NBR 15764	Biodiesel - Determinação do teor total de ésteres por cromatografia em fase gasosa
NBR 15771	Biodiesel - Determinação de glicerina livre - Método Volumétrico

2.2. Métodos ASTM

MÉTODO	TÍTULO
ASTM D93	Flash Point by Pensky-Martens Closed Cup Tester
ASTM D130	Detection of Copper Corrosion from Petroleum Products by the Copper Strip Tarnish Test
ASTM D445	Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and the Calculation of Dynamic Viscosity)
ASTM D613	Cetane Number of Diesel Fuel Oil
ASTM D664	Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration
ASTM D874	Sulfated Ash from Lubricating Oils and Additives
ASTM D1298	Density, Relative Density (Specific Gravity) or API Gravity of Crude Petroleum and Liquid Petroleum Products by Hydrometer
ASTM D4052	Density and Relative Density of Liquids by Digital Density Meter
ASTM D4530	Determination of Carbon Residue (Micro Method)
ASTM D4951	Determination of Additive Elements in Lubricating Oils by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry
ASTM D5453	Total Sulfur in Light Hydrocarbons, Motor Fuels and Oils by Ultraviolet Fluorescence
ASTM D6304	Test Method for Determination of Water in Petroleum Products, Lubricating Oils, and Additives by Coulometric Karl Fisher Titration
ASTM D6371	Cold Filter Plugging Point of Diesel and Heating Fuels
ASTM D6584	Determination of Free and Total Glycerine in Biodiesel Methyl Esters by Gas Chromatography
ASTM D6890	Determination of Ignition Delay and Derived Cetane Number (DCN) of Diesel Fuel Oils by Combustion in a Constant Volume Chamber

2.3. Métodos EN/ ISO

MÉTODO	TÍTULO
EN 116	Determination of Cold Filter Plugging Point
EN ISO 2160	Petroleum Products – Corrosiveness to copper – Copper strip test
EN ISO 3104	Petroleum Products – Transparent and opaque liquids – Determination of kinematic viscosity and calculation of dynamic viscosity
EN ISO 3675	Crude petroleum and liquid petroleum products – Laboratory determination of density – Hydrometer method
EN ISO 3679	Determination of flash point – Rapid equilibrium closed cup method
EN ISO 3987	Petroleum Products – Lubricating oils and additives – Determination of sulfated ash
EN ISO 5165	Diesel fuels – Determination of the ignition quality of diesel fuels – Cetane engine
EN 10370	Petroleum Products – Determination of carbon residue – Micro Method
EN ISO 12185	Crude petroleum and liquid petroleum products. Oscillating U-tube
EN ISO 12662	Liquid Petroleum Products – Determination of contamination in middle distillates
EN ISO 12937	Petroleum Products – Determination of water – Coulometric Karl Fischer Titration
EN 14103	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of ester and linolenic acid methyl ester contents
EN 14104	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of acid value
EN 14105	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of free and total glycerol and mono-, di- and triglyceride content – (Reference Method)
EN 14106	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of free glycerol content
EN 14107	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of phosphorous content by inductively coupled plasma (ICP) emission spectrometry
EN 14108	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of sodium content by atomic absorption spectrometry
EN 14109	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of potassium content by atomic absorption spectrometry
EN 14110	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of methanol content
EN 14111	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of iodine value
EN 14112	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of oxidation stability (accelerated oxidation test)
EN 14538	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of Ca, K, Mg and Na content by optical emission spectral analysis with inductively coupled plasma (ICP-OES)
EN ISO 20846	Petroleum Products – Determination of low sulfur content – Ultraviolet fluorescence method
EN ISO 20884	Petroleum Products – Determination of sulfur content of automotive fuels – Wavelength- dispersive X-ray fluorescence spectrometry

Tabela I: Especificação do Biodiesel

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE	MÉTODO		
			ABNT NBR	ASTM D	EN/ISO
Aspecto	-	LII (1)	-	-	-
Massa específica a 20° C	kg/m ³	850-900	7148 14065	1298 4052	EN ISO 3675 - EN ISO 12185
Viscosidade Cinemática a 40°C	Mm ² /s	3,0-6,0	10441	445	EN ISO 3104
Teor de Água, máx. (2)	mg/kg	500	-	6304	EN ISO 12937
Contaminação Total, máx.	mg/kg	24	-	-	EN ISO 12662
Ponto de fulgor, mín. (3)	°C	100,0	14598	93	EN ISO 3679
Teor de éster, mín	% massa	96,5	15764	-	EN 14103
Resíduo de carbono (4)	% massa	0,050	15586	4530	-
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,020	6294	874	EN ISO 3987
Enxofre total, máx.	mg/kg	50	- -	5453	EN ISO 20846 EN ISO 20884
Sódio + Potássio, máx.	mg/kg	5	15554 15555 15553 15556	-	EN 14108 EN 14109 EN 14538
Cálcio + Magnésio, máx.	mg/kg	5	15553 15556	-	EN 14538
Fósforo, máx.	mg/kg	10	15553	4951	EN 14107
Corrosividade ao cobre, 3h a 50 °C, máx.	-	1	14359	130	EN ISO 2160
Número de Cetano (5)	-	Anotar	-	613 6890 (6)	EN ISO 5165
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	19 (7)	14747	6371	EN 116
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50	14448 -	664 -	- EN 14104 (8)
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02	15341 15771 - -	6584 (8) -	- EN 14105 (8) EN 14106 (8)

Glicerol total, máx.	% massa	0,25	15344 -	6584 (8) -	- EN 14105 (10)
Mono, di, triacilglicerol (5)	% massa	Anotar	15342 15344	6584 (8)	- - EN 14105 (8)
Metanol ou Etanol, máx.	% massa	0,20	15343	-	EN 14110
Índice de Iodo (5)	g/100g	Anotar	-	-	EN 14111
Estabilidade à oxidação a 110°C, mín.(2)	h	6	-	-	EN 14112 (8)

Nota:

- (1) Límpido e isento de impurezas com anotação da temperatura de ensaio.
- (2) O limite indicado deve ser atendido na certificação do biodiesel pelo produtor ou importador.
- (3) Quando a análise de ponto de fulgor resultar em valor superior a 130°C, fica dispensada a análise de teor de metanol ou etanol.
- (4) O resíduo deve ser avaliado em 100% da amostra.
- (5) Estas características devem ser analisadas em conjunto com as demais constantes da tabela de especificação a cada trimestre civil. Os resultados devem ser enviados pelo produtor de biodiesel à ANP, tomando uma amostra do biodiesel comercializado no trimestre e, em caso de neste período haver mudança de tipo de matéria-prima, o produtor deverá analisar número de amostras correspondente ao número de tipos de matérias-primas utilizadas.
- (6) Poderá ser utilizado como método alternativo o método ASTM D6890 para número de cetano.
- (7) O limite máximo de 19°C é válido para as regiões Sul, Sudeste, Centro-Oeste e Bahia, devendo ser anotado para as demais regiões. O biodiesel poderá ser entregue com temperaturas superiores ao limite supramencionado, caso haja acordo entre as partes envolvidas. Os métodos de análise indicados não podem ser empregados para biodiesel oriundo apenas de mamona.
- (8) Os métodos referenciados demandam validação para as matérias-primas não previstas no método e rota de produção etílica.

