



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE POS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUIMICA

PRODUÇÃO DE BODIESEL METILICO UTILIZANDO OLEO RESIDUAL DE
FRITURA VIA ULTRASSOM

JÚLIO CÉSAR FREITAS ROSAS

BELÉM

2011

JÚLIO CÉSAR FREITAS ROSAS

PRODUÇÃO DE BIODIESEL METILICO UTILIZANDO OLEO RESIDUAL DE
FRITURA VIA ULTRASSOM

Dissertação de Mestrado submetida à
Coordenação do Curso de Pós-Graduação em
Engenharia Química, da Universidade Federal
do Pará, como requisito parcial para a obtenção
do título de Mestre em Engenharia Química.

Área de concentração: Desenvolvimento de processos orgânicos

Orientador: Prof. Dr Antonio Manoel da Cruz Rodrigues

Belém

2011

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Biblioteca do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

Rosas, Júlio César Freitas

Produção de biodiesel utilizando óleo residual de fritura via ultrassom / Júlio César Freitas Rosas; orientador, Antonio Manoel da Cruz Rodrigues. _ Belém - 2011

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Pará. Instituto de Tecnologia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2011

1. Biodiesel 2 . Transesterificação I. Título

CDD 22.ed. 662.669

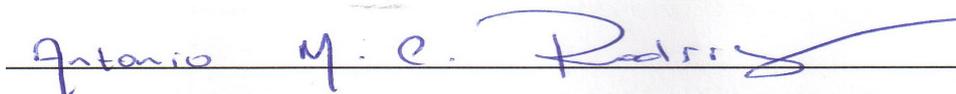
JÚLIO CESAR FREITAS ROSAS

PRODUÇÃO DE BIODIESEL METILICO UTILIZANDO OLEO RESIDUAL DE
FRITURA VIA ULTRASSOM

Dissertação de mestrado submetida ao programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Pará, como requisito parcial para a obtenção do título de mestre em Engenharia Química. Área de concentração: Desenvolvimento de Processos Orgânicos.

Aprovado em: 04/04/2011.

Banca Examinadora



Prof.Dr. Antonio Manoel da Cruz Rodrigues

Orientador



Profª Dra.Geormenny Rocha dos Santos

Examinadora



Prof.Dr.Luiz Ferreira de França

Examinador



Prof.Dr.Ing. Nélcio Teixeira Machado

Examinador

Ao Meu Pai

Demetrio Beltrão Rosas

AGRADECIMENTOS

Os meus mais sinceros agradecimentos aos amigos e amigas de trabalho do LAMEFI (Laboratório de Medidas Físicas) que colaboraram para com que a árdua jornada de trabalho fosse confortante e feliz pela presença e ajuda em incontáveis momentos.

Ao meu orientador o Prof. Antonio Manoel, por acreditar e investir seu tempo nesse trabalho, colaborando com idéias, correções, conselhos que foram e continuam sendo uteis, o meu obrigado pela orientação e amizade.

A Prof Luiza Meller pela gentil ajuda na pesquisa de métodos usados na caracterização do óleo utilizado nesse trabalho.

A todos os funcionários da cozinha da AGROPALMA S.A a Sra Leila responsável técnica da cozinha desta indústria pelas amostras de óleo residual de fritura, a química Brenda e ao químico Renan e a todos os técnicos da produção de biodiesel pela extrema gentileza em agendar minhas análises em suas rotinas diárias.

A todos os funcionários responsáveis pela cozinha da AMASA, ao Sr Victor pelas amostras de óleo residual vindas dessa mesma empresa.

Ao Prof. Luiz França e a Prof^a Nadia Correia por permitirem o uso do espaço físico e equipamentos do LAOS (Laboratório de Operações de Separações).

A todos os bolsistas de graduação e de pós-graduação do LAOS pela ajuda em análises e pela convivência agradável na rotina diária de trabalho.

Ao Prof Nélio Teixeira por permitir que alguns experimentos fossem realizados em seu laboratório fornecendo acesso irrestrito durante a realização dos mesmos.

Aos meus amigos pela companhia, apoio e amizade sincera ao longo desses anos, aos Engenheiro(a)s: Paulo Rodrigo, Marcelo Santos, Evilácio Teixeira, Gabriela Marques, Jacilene Siqueira, Camila Batista, minhas tias :Ana Beltrão, Maria das Graças Beltrão, Aos meus Pais e meus Irmãos :Júlia Freitas Rosas e Demetrio Freitas Rosas.

A CAPES e ao CNPQ pelo auxílio financeiro que tornou possível esse trabalho.

E com meus mais sinceros sentimentos de respeito, agradeço a Deus, em nome de todas as pessoas queridas em minha vida que cultivam a fé em seu nome e que por inúmeras vezes me presentearam com preces à minha saúde e felicidade.

“Buda, o Deus único, reside tão confortavelmente nos circuitos de um computador digital ou nas engrenagens de uma transmissão quanto no topo de uma montanha ou na pétala de uma flor. Pensar de outra maneira seria humilhar Buda, o que é humilhar a si mesmo – É sobre isto que quero falar nessa jornada”

(Robert M. Pirsig).

“É a dor da força desaproveitada

O cantochão dos dínamos profundos,

Que, Podendo mover milhões de mundos,

Jazem ainda na estática do Nada”

(Augusto dos Anjos)

RESUMO

Este trabalho apresenta uma das tecnologias mais recentes na produção de biodiesel, o uso de ultrassom em substituição ao sistema convencional de agitação. O processo de produção de biodiesel via ultrassom foi aplicado na transesterificação alcalina do óleo residual de fritura. Esses rejeitos foram oriundos de processos culinários das empresas AMASA, e AGROPALMA. O óleo residual de fritura foi submetido a filtração a vácuo, e caracterizado através do índice de acidez (0,55 mgKOH/g), viscosidade cinemática (30,55 mm²/s) e índice de saponificação (198 mgKOH/g), as reações foram conduzidas em um banho ultrassônico de frequência 25 kHz e potencia de 60w com um sistema com suporte fixo em um reator de vidro de 300 ml, à água do banho ultrassônico foi acrescentado detergente doméstico na proporção de 0,2 % v/v para diminuir a tensão superficial e facilitar a propagação das ondas, as reações foram feitas no regime de bateladas. O delineamento composto central foi o planejamento estatístico adotado para os experimentos onde as variáveis estudadas foram a razão óleo/metanol (nos níveis 1:4,64 a 1:11,36), teor de KOH (0,66 a 2,34% em massa) e tempo reacional (16,6 a 33,4 minutos). Posteriormente para efeito comparativo a conversão do sistema convencional via agitação turbulenta (a temperatura de 50°C) foi confrontada com a conversão obtida no sistema via ultrassom. Os resultados obtidos do planejamento experimental mostraram que o processo de transesterificação para o óleo utilizado nesse trabalho encontra condições ótimas em um tempo de 20 minutos de reação, uma razão óleo metanol 1:6 e um teor de catalisador de 0,66, tendo todas as características analisadas dentro das normas estabelecidas pela ANP, como viscosidade (3,5 mm²/s), índice de acidez (0,3 mg KOH/g), ponto de fulgor (140°C), teor de ésteres (>96,5%). A conversão no sistema auxiliado por ultrassom demonstrou-se mais rápida, bem como o tempo de separação da glicerina, foi reduzido significativamente em um fator de quase 100 vezes menor do que no processo convencional.

ABSTRACT

This paper presents one of the newest technologies in the production of biodiesel, the use of ultrasound instead of the conventional system of mixing, the production of biodiesel via ultrasound was applied in the alkaline transesterification of the waste cook oil from the company's AGROPALMA and AMASA. The waste cook oil was submitted the vacuum filtration, and characterized by acidity index(0,55 mgKOH/g), kinematic viscosity (30,55 mm²/s) and saponification number (198 mgKOH/g), the reactions were conducted in a ultrasonic bath with frequency of 25kHz and power 60w with a system with fixed support in a glass reactor of 300ml, was added in the proportion of 0.2% v / v in the domestic detergent in the water of ultrasonic bath, to decrease the surface tension and facilitate the propagation of waves. the reactions were performed in batch system. The central composite design was adopted planning for the experiments where the variables of the study were ratio of oil to methanol (in levels 1:4,64 for 1:11,36), percentage of KOH (0,66 for 2,34%) and reaction time (16,6 for 33,4 minutes). Subsequently to be compared to the conventional conversion via turbulent stirring (temperature 50 ° C) was compared with the conversion obtained in the system via ultrasound. The results of the experimental design showed in that process of transesterification for oil used in this work find optimal conditions in a time of 20 minutes of reaction, a ratio of oil to methanol 1:6, and a percentage of catalyst of 0,66 , having all the characteristics analyzed in this work within the standards established by ANP. kinematic viscosity (3,5 mm²/s), acidity index(0,3 mgKOH/g) and flashpoint (140°C). percentage of esters (>96,5%). The conversion system aided by ultrasound proved to be faster, and the time of separation of glycerin, was significantly reduced by a factor of almost 100 times smaller than the conventional process.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1. A era do combustível fóssil no contexto da evolução cultural.....	21
Figura 3.2. Reação de esterificação.....	31
Figura 3.3. Reação de transesterificação.....	32
Figura 3.4. Mecanismo de transesterificação ácida dos óleos vegetais	32
Figura 3.5. Mecanismo da transesterificação homogênea catalisado por bases.....	36
Figura 3.6.Efeitos da turbulência e do tempo na conversão de ésteres metílicos à 50°C	41
Figura 3.7. Crescimento da bolha e implosão num líquido irradiado com ultrassom ...	41
Figura 3.8. Reator Whistle	43
Figura 3.9. Ponteira ultrassônica	44
Figura 3.10.Ponteira-copo ultrassônico.....	51
Figura 3.11.Banho ultrassônico	451
Figura 3.12.Rendimento de ésteres obtidos para a reação assistida por ultrassom em uma velocidade superior ao processo reacional sob agitação mecânica	51
Figura 3.13.Planejamento em análise univariada.....	51
Figura 3.14. Planejamento com todas as combinações	52
Figura 3.15. Planejamento composto central rotacional.....	52
Figura. 4.1. DSL 900 medidor de densidade de sólidos e líquidos.....	55
Figura 4.2. Unidade de Viscosimetria tubo com capilar tipo Cannon-Fenske.(a) Unidade de medida de viscosidade. (b) Capilar tipo Cannon-Fenske	61
Figura 4.3. Medidor de ponto de fulgor Pensky Martens closed Cup Test Unit	61
Figura 4.4. Sistema para transesterificação ultrassônica	63
Figura 4.5.Sistema para transesterificação por turbulência via agitação magnética....	64
Figura 5.1. Gráfico de Pareto para o rendimento em massa de BMORF	69
Figura 5.2. Distribuição de resíduos: valores previstos versus valores observados no experimento para o rendimento em massa do BMORF	63

Figura 5.3. Superfície de resposta para o rendimento em massa de BMORF em função da razão óleo:metanol e teor de KOH.....	71
Figura 5.4. Curva de contorno para o rendimento em massa de BMORF em função da razão óleo: metanol e teor de KOH.....	72
Figura 5.5. Superfície de resposta para o rendimento em massa de BMORF em função da razão óleo: metanol e tempo de reação	72
Figura 5.6. Curva de contorno para o rendimento em massa de BMORF em função da razão óleo: metanol e tempo de reação.....	73
Figura 5.7. Curva de contorno para o rendimento em massa de BMORF em função do teor de KOH e tempo de reação	73
Figura 5.8. Superfície de resposta pra o rendimento em massa de BMORF em função do teor de KOH e tempo de reação	74
Figura 5.9. Gráfico de Pareto para o rendimento em teor de ésteres de BMORF	76
Figura 5.10.Distribuição de resíduos: valores previstos pelo modelo versus valores observados no experimento para o rendimento em teor de ésteres do BMORF	76
Figura 5.11. Curva de contorno para o rendimento em teor de ésteres para BMORF em função da razão óleo:metanol e teor de KOH	76
Figura 5.12. Superfície de resposta para o rendimento em teor de ésteres para BMORF em função da razão óleo :metanol e teor de KOH.....	79
Figura 5.13.Curva de contorno para o rendimento em teor de ésteres para BMORF em função da razão óleo :metanol e tempo de reação	79
Figura 5.14. Superfície de resposta para o rendimento em teor de ésteres para BMORF em função da razão óleo :metanol e tempo de reação.....	80
Figura 5.15. Curva de contorno para o rendimento em teor de ésteres para BMORF em função do teor de KOH e tempo de reação.....	80
Figura .5.16. Superfície de resposta para o rendimento em teor de ésteres para BMORF em função do teor de KOH e tempo de reação.....	80
Figura 5.17. Avaliação da transesterificação com 0,5% de TC e 1:4,64 de RM	82
Figura 5.18. Avaliação da transesterificação com 0,5% de TC e 1:6 de RM	83
Figura 5.19. Avaliação da transesterificação com 0,5% de TC e 1:8 de RM	83
Figura 5.20. Avaliação da transesterificação 0,66 de TC e diferentes valores para RM	84
Figura. 5.21. Avaliação da transesterificação com 1% de TC e 1:4,64 de RM	84

Figura. 5.22. Avaliação da transesterificação 1% de TC e RM de 1:6.....	85
Figura. 5.23. Avaliação da transesterificação com 1% de TC e 1:8 de RM.	85

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1. Classificação das matérias primas para a produção de biodiesel.....	24
Tabela 3.2. Plantas de Biodiesel Autorizadas Pela ANP	25
Tabela 3.3. Comparação entre os métodos de transesterificação alcalina.....	48
Tabela.3.4. Parâmetros estabelecidos pela ANP	50
Tabela.4.1. Níveis assumidos pelas variáveis no planejamento fatorial	62
Tabela.5.1. Composição química do óleo residual de fritura	65
Tabela.5.2. Características de óleos residuais e óleo de soja refinado	65
Tabela 5.3. Matriz de planejamento fatorial 2 ³ para BMORF	67
Tabela.5.4. Efeitos dos Fatores para o Rendimento em Massa	68
Tabela.5.5. Efeito dos fatores para o valor de Teor de Ésteres.....	75
Tabela 5.6. Viscosidade, índice de acidez, glicerol livre, glicerol total e ponto de fulgor de BMORF.....	81
Tabela.5.7. Reações conduzidas com e sem uso de ultrassons	86

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	17
2.OBJETIVOS.....	19
2.1. Objetivos Gerais	19
2.2. Objetivos Específicos.....	19
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	20
3.1. A Decadência dos combustíveis fósseis	20
3.2. O Programa Biodiesel Brasileiro	21
3.3.O Biodiesel	23
3.4. A Questão Alimentos Versus Biocombustíveis de Primeira Geração	26
3.5. Biodiesel de Segunda Geração.....	27
3.6.Óleo Residual de Fritura	27
3.6.1. Impactos ambientais gerados pelos rejeitos alimentícios	28
3.7. A Utilização do Óleo <i>In Natura</i>	29
3.8.Processos de Transformação de Óleos e Gorduras para Biocombustíveis.....	30
3.8.1.Esterificação	31
3.8.2.Transesterificação.....	31
3.8.2.1.Transesterificação por catálise heterogênea	32
3.8.2.2.Transesterificação por catálise homogênea	33
3.9. Ultrassom.....	39
3.9.1. O Ultrassom em Processo Químicos	40
3.9.2.Tecnologia Ultrassônica.....	43
3.9.3. O Ultrassom Aplicado à Produção de Biodiesel	45
3.9.4. Comparação entre a transesterificação com e sem o uso de ultrassom.....	48
3.10. As Características e Especificações para o Biodiesel	49
3.11. Delineamento Composto Central (DCC)	51
4. MATERIAIS E MÉTODOS	54

4.1. Materiais	54
4.1.1. O óleo residual de fritura	54
4.2. Métodos Analíticos para Caracterização do Óleo Residual e do Biodiesel.....	54
4.2.1. Massa específica	55
4.2.2.Índice de Acidez.....	56
4.2.3. Índice de Saponificação	56
4.2.4 Viscosidade Cinemática.....	57
4.2.5. Metodologia para Análise do Glicerol.....	59
4.2.6.Medição do Ponto de Fulgor do biodiesel	61
4.2.7. Caracterização do biodiesel por cromatografia gasosa (CG/MS)	62
4.2.8. Planejamento experimental.....	62
4.2.9. Aparato para a Transesterificação do Óleo Residual de Fritura	63
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	65
5.1. Composição química do óleo residual de fritura.....	65
5.1.1. Características do óleo residual de fritura	65
5.2. Planejamento Fatorial para Produção de Biodiesel Metílico de Óleo Residual de Fritura (BMORF)	66
5.2.1.Efeitos para o Rendimento em Massa e Teor de Ésteres	67
5.2.2.Efeito dos Fatores para o rendimento em massa	67
5.2.3.Analise de Resíduos	69
5.2.4.Metodologia de Superfície de Resposta.....	70
5.3.1.Efeito dos fatores para o Teor de Ésteres	74
5.3.2.Analise de Resíduos	76
5.3.3.Metodologia de Superfície de Resposta (MSR).....	77
5.4. Propriedades Termofísicas, glicerol livre, e glicerol total do BMORF	81
5.5.Comparação entre a via ultrassom e o sistema convencional por turbulência.....	82
6.CONCLUSÕES.....	87
6.1. Sugestões Para Trabalhos Futuros.....	89

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.....	90
---------------------------------	----

1. INTRODUÇÃO

A dinâmica subjacente dos principais problemas da humanidade é em sua essência resultante da má utilização de recursos e da disparidade da distribuição dos mesmos, em todos os campos do conhecimento, cientistas e pensadores de uma maneira geral se apercebem em meio a uma crise de proporções globais, onde há a escassez de recursos e o desafio de desenvolver processos sustentáveis e ecologicamente limpos, fato esse, que torna de caráter emergencial a busca por soluções auto sustentáveis, que amenizem a dependência da utilização de fontes esgotáveis, como o caso dos combustíveis fósseis, que reduzam e talvez em um futuro próximo, cessem a emissão de poluentes no meio.

Em meio a esse cenário, o petróleo é o protagonista de disputas que já culminaram em guerra (por exemplo, a guerra do Golfo) e aliado aos seus derivados, o uso imprescindível de combustíveis fósseis trouxe problemas ao mundo, que são as altas taxas de emissões de compostos como o monóxido de carbono, dióxido de carbono, e compostos de enxofre.

Nesta crise de dimensões econômicas e ecológicas o biodiesel surge como um sinal de um dos novos caminhos no desenvolvimento de processos químicos, contudo, o aparato tecnológico necessariamente deve acompanhar o processo de evolução na produção de biodiesel. Pois se assim é sabido que o gerenciamento de recursos é um dos fatores da tão flagrante crise energética que o mundo enfrenta, é essencial que, se possa desenvolver tecnologias que possibilitem a melhor utilização de recursos abundantes ou matérias primas pouco convencionais como: rejeitos alimentícios (óleos e gorduras residuais), rejeitos agrícolas, e rejeitos indústrias de uma maneira geral.

Nesse contexto, a tecnologia ultrassônica empregada na produção de biodiesel, é um dos aparatos tecnológicos, que, pode ser usado como técnica substituta à convencional agitação e aquecimento da mistura reacional, uma vez que as cavitações (formação, aumento e implosão de bolhas no meio reacional) geradas pelo ultrassom, aumentam a miscibilidade entre os reagentes, fornecem energia necessária para a reação, reduz o tempo de

reação, reduz a quantidade de reagentes e aumenta o rendimento e a seletividade da reação. (STAVARACHE et al., 2007).

Assim, o presente trabalho, aborda de forma simultânea dois aspectos extremamente importantes na produção de bicompostíveis, que são: a matéria-prima e a tecnologia de produção de biodiesel, desta forma, este trabalho destina um fim nobre ao rejeito alimentício, o óleo residual de fritura, que convertido em biodiesel, utilizando-se o que há de mais recente e inovador, a tecnologia ultrassônica, aproxima o processo de obtenção de biodiesel do objetivo primordial de todo engenheiro, que resume-se à: tornar viáveis processos úteis a sociedade e tratar rejeitos de uma forma geral.

2.OBJETIVOS

2.1. Objetivos Gerais

O presente trabalho tem como objetivo otimizar e explorar a síntese de ésteres metílicos de óleo de soja pós-fritura no processo de transesterificação alcalina assistido por ultrassom.

2.2. Objetivos Específicos

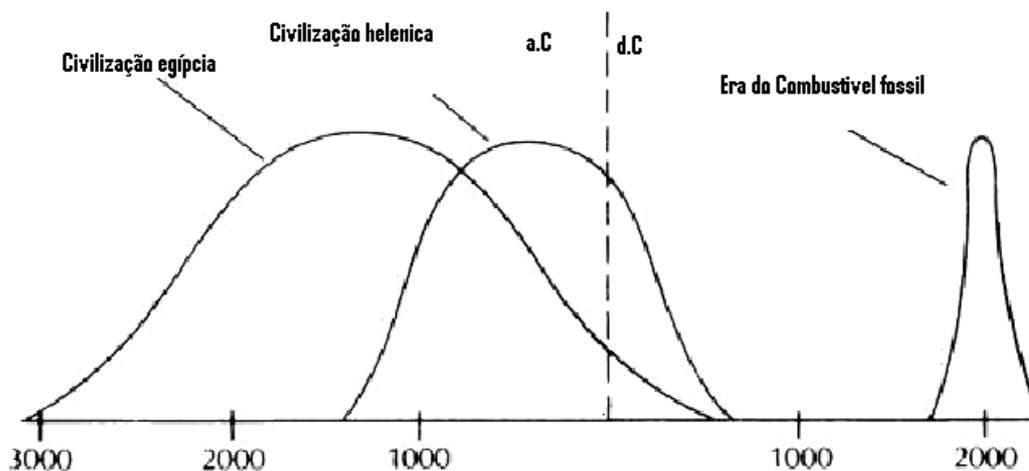
- ✓ Avaliar os efeitos do tempo de reação, razão molar óleo:metanol e quantidade de catalisador no processo de transesterificação assistida por ultrassom.
- ✓ Avaliar a produção de ésteres metílicos substituindo-se agitação e aquecimento por ultrassom e verificando sua influencia no tempo necessário para a reação.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesta revisão bibliográfica será dado enfoque aos principais temas relacionados a produção e desenvolvimento de processos de produção de biodiesel, desde os problemas causados pelo uso de combustíveis fósseis, até o crescente interesse em novos meios de obtenção de combustíveis renováveis. Serão também abordados os conceitos fundamentais da utilização de ondas ultrassônicas na catalise de reações químicas, que é o foco principal da elaboração do presente trabalho.

3.1. A Decadência dos combustíveis fósseis

Em um contexto histórico os combustíveis fósseis (carvão, petróleo e gás natural) demarcaram uma era em que foram as principais fontes de energia da moderna era industrial e quando se esgotarem decretarão o fim dessa era, pois sabe-se que as reservas mundiais de petróleo totalizam 1.147,80 bilhões de barris e o consumo anual deste combustível fóssil está estimado em 80 milhões de barris/dia. (RATHMANN et al., 2006). Contudo mesmo as recentes descobertas que contribuem para a autonomia brasileira em abastecimento de combustíveis fósseis, a realidade sobre o futuro desses combustíveis não é de forma alguma confortável, quer seja para as nações detentoras de autonomia como o Brasil e tampouco para aquelas dependentes de suprimentos petrolíferos, porque a dependência desse combustível põem em risco não só a natureza como a economia mundial, e os efeitos econômicos e políticos desse declínio há muito vem sendo sentidos. Numa ampla perspectiva histórica da evolução cultural, a era do combustível fóssil e a era industrial são apenas um breve episódio, um pico no gráfico da evolução cultural de nossa civilização (CAPRA, 2006) que na Figura 3.1 podemos observar o gráfico da evolução cultural de nossa civilização em contraste com o apogeu e declínio de outras civilizações:



FONTE: CAPRA, 2006

Figura 3.1. A era do combustível fóssil no contexto da evolução cultural

Nações hegemônicas situadas em regiões temperadas e frias do planeta, pobres em energias renováveis e limpas, impuseram ao mundo as formas fósseis armazenadas em campos de petróleo: os supergigantes (duas dezenas), que representam 50% do petróleo descoberto; os gigantes (duas centenas), que representam 25% das reservas; e os restantes 25%, com cerca de 20 mil campos. (CAPRA, 2006).

O crescente consumo de petróleo no mundo vem exaurindo as reservas existentes. A situação de países importantes no poder mundial é desesperadora pelas imensas necessidades de combustíveis fósseis para suas economias. Os Estados Unidos, com apenas 6% da população mundial, consomem 25% da energia disponível. Tinham na origem cerca de 190 bilhões de barris de petróleo. (CAPRA, 2006).

3.2. O Programa Biodiesel Brasileiro

Na tentativa de minimizar a dependência do país em combustíveis fósseis e contribuir com uma alternativa à matriz energética do país o programa

Pró-Álcool foi construído. Desde então, a partir da década de criação desse programa (1970), o Brasil vem estimulando o desenvolvimento de novas fontes energéticas a partir do expressivo uso de biomassa, destacando-se como um dos países líderes em tecnologias de utilização de biomassa como fonte de combustíveis renováveis, especialmente na produção de etanol (MATTEI, 2007).

Com a crescente preocupação da manutenção da matriz energética através da inserção de novas fontes de energia renovável, o programa do Biodiesel, inevitavelmente foi incorporado efetivamente no debate da matriz energética somente na última década do século XX (MATTEI, 2007).

A partir de então a nova fonte de energia renovável derivada de produtos agrícolas, biomassa florestal e outras matérias orgânicas, além de produtos de origem animal (ex: sebo bovino) alavancou a discussão de que até então pouco se discutiu e preocupou-se com o conceito de sustentabilidade.

No decorrer dos programas iniciados com o pro Álcool o governo federal lançou o Programa Nacional de Produção de Óleos Vegetais para Fins Energéticos (Pro-óleo), que continha como um de seus subprogramas o Prodiesel, que simultaneamente em Fortaleza, no estado do Ceará, foi criada a Empresa Produtora de Sistemas Energéticos (PROERG) de onde surgiram dois tipos de óleos combustíveis o óleo de origem vegetal, obtido através da semente de maracujá; e óleo de origem animal, extraído de peixes.

Assim, através da resolução 180, de 1998, a Agência Nacional do Petróleo (ANP) autorizou a realização de testes e comercialização de combustíveis não especificados, sendo a Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, através do COPPE, a primeira instituição que solicitou a realização de testes para uso do biodiesel em motores de combustão. Onde nesses primeiros testes realizados a matéria prima utilizada para a obtenção foi misturado ao óleo diesel normal numa proporção de 5%, e com os resultados dos testes realizados a UFRJ/COPPE realizou em 2001 o seminário "Potencial do Biodiesel no Brasil", contando com a participação de diversos agentes públicos (Petrobrás, Instituto Nacional de Tecnologia, ANP) e privados (empresários dos ramos de transportes e energia). O evento concluiu pela viabilidade econômica de uma política nacional que buscasse a substituição

paulatina do óleo diesel derivado do petróleo pelo biodiesel advindo de produtos vegetais e da biomassa (MATTEI, 2007).

Após muitos estudos o Programa Brasileiro de Bicomcombustíveis (Probiobiodiesel) foi criado, e ficando a cargo do Ministério das Ciências e Tecnologia a coordenação desse projeto, que dentre os seus objetivos a redução da dependência do petróleo, expansão do mercado de oleaginosas, e redução na emissão de poluentes são apenas um deles, contudo no decorrer do Governo Lula , o Probiobiodiesel sofreu varias reformulações passando a ser renomeado como Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB) (MATTEI, 2007).

3.3.O Biodiesel

O aproveitamento de óleos e gorduras e seus derivados teve seu inicio no final do século XIX, quando Rudolph Diesel, inventor do motor à combustão interna que leva seu nome, utilizou em seus ensaios: petróleo cru e óleo de amendoim. Razões de natureza econômica levaram ao completo abandono dos óleos vegetais como combustíveis à época (OLIVEIRA, 2001).

Na década de 70, o mercado de petróleo foi marcado por dois súbitos desequilíbrios entre oferta e demandas mundiais conhecidos como 1ª e 2ª Crises do Petróleo. Em respostas a estas crises, o mercado sentiu a necessidade de diminuir a dependência do petróleo levando ao investimento no desenvolvimento de tecnologia de produção e uso de fontes alternativas de energia (OLIVEIRA, 2001).

O biodiesel é um combustível composto de mono-alquil-ésteres de ácidos graxos de cadeia longa (com ou sem duplas ligações), derivados de fontes renováveis, como óleos vegetais, gorduras animais, óleos de soja pós-fritura e de peixe, obtidos mais comumente pelas reações de transesterificação e esterificação com um álcool de cadeia curta (etanol ou metanol), (BONOMI, 2004).

O biodiesel é perfeitamente miscível ao diesel e bastante semelhante do ponto de vista físico-químico ao óleo diesel mineral, podendo ser usado em

motores do ciclo diesel sem a necessidade de adaptações significativas ou onerosas (HAAS *et al.*, 2006), as matérias primas mais comumente usadas para a produção de biodiesel (CARRAMENHA, 2007) encontram-se na Tabela 3.1.

Tabela 3.1. Classificação das matérias primas para a produção de biodiesel

	Origem Natural		Origem Residual	
Tipo de Matéria Prima	Óleos e Gordura de Animais	Óleos e Gorduras Vegetais	Óleos Residuais de Frituras	Matérias Graxas de Esgoto
Fonte	Matadouros Frigoríficos Curtumes	Plantações Agrícolas temporárias ou Permanentes Extrativismo	Cocções comerciais e industriais	Águas residuais de centros urbanos e indústrias
Obtenção	Extração com água e vapor	Extração Mecânica Extração Solvente Extração Mista	Acumulações e Coletas	Em fase de pesquisa e desenvolvimento

Fonte: CARRAMENHA, 2007

As grandes motivações para a produção de biodiesel são os benefícios sociais e ambientais que esse novo combustível pode trazer. O benefício econômico decorrente da redução ou eliminação da importação de óleo diesel também tem sido defendido já que atualmente, a produção interna de óleo diesel está muito próxima do consumo (ANP, 2009)

Neste contexto Países como Japão, Espanha, Itália e países do norte e leste europeu têm demonstrado interesse em produzir e importar biodiesel, especialmente, pela motivação ambiental. No Brasil inúmeras pesquisas e testes, voltados à utilização de biodiesel, estão sendo realizados. Na Tabela 3.2 destacam-se algumas dessas iniciativas.

TABELA 3.2. Plantas de Biodiesel Autorizadas Pela ANP

Empresa (Local)	Rota / Matéria Prima
ABDIESEL (Araguari /MG)	Etílica/Várias
Agrenco (Alto Araguaia/MT)	Metílica/Soja
Agropalma (Belém/PA)	Metílica ou Etílica/Palma
Amazonbio (Jí Paraná/RO)	Metílica/Pinhão Manso
Ambra (Varginha/MG)	Metílica/Várias
Barralcool (Barra do Bugres/MT)	Metílica ou Etílica/Várias
Binatural (Formosa/GO)	Metílica ou Etílica/Soja
Bio Óleo (Cuiabá/MT)	Metílica/Várias
Biocamp (Campo Verde/MT)	Metílica ou Etílica/Várias
Bracol (Lins/SP)	Metílica/Sebo Bovino
Brasil Ecodiesel (Crateús/CE)	Metílica ou Etílica/Mamona
Bsbios (Passo Fundo/RS)	Metílica/Várias
CLV (Colider/MT)	Metílica/Várias
COOMISA (Sapezal/MT)	Metílica/Várias
DVH (Tailândia/PA)	Metílica/Várias
PETROBRAS (Candeias/BA)	Metílica/Várias
Tauá Biodiesel (Nova Mutum/MT)	Metílica ou Etílica/Várias
Tauá Biodiesel (Nova Mutum/MT)	Metílica ou Etílica/Várias
Transportadora Caibiense	Metílica/Várias
Usibio (Sinop/MT)	Metílica/Várias
Vermoehlen Ltda. (Rondonópolis/MT)	Metílica/Várias

Fonte: Adaptado de www.anp.gov.br/biocombustiveis, 2009

3.4. A Questão Alimentos Versus Biocombustíveis de Primeira Geração

O crescente interesse por pesquisas sobre biocombustíveis trouxe o crescimento de plantas de produção de biodiesel que, como planejado pelo Programa Nacional de Produção e uso de Biodiesel (PNPB), geraria renda no setor de agronegócios, no entanto um dos efeitos sentidos a curto prazo, foi a competição com alimentos, o que certamente inviabilizaria ou dificultaria a produção de biodiesel de algumas matérias primas. A questão polêmica foi criada e é assunto de debates acirrados, que de um lado, há argumentos que sugerem que os incentivos fornecidos a agricultores gerariam um fluxo de mudança no aumento do cultivo de matéria-prima para a produção de biodiesel e uma diminuição para fins alimentícios, o que acabaria encarecendo alimentos, pois com a redução de cultivo, os alimentos, teriam uma menor oferta.

Um dos argumentos em defesa do biodiesel de primeira geração é que o avanço da produção gera empregos alavanca a economia e ajuda assim a combater a fome.

Certamente a discussão sobre o tema possui seus pros e contras, no entanto é certo que, a base do Programa Nacional de Produção e uso do Biodiesel foi focada no desenvolvimento de tecnologias, quando na verdade esse seria apenas um dos fatores que potencialmente garantiriam o sucesso do programa, assim a matéria prima antes tendo recebida pouca atenção, motivou e motiva diversos trabalhos sobre o estudo da viabilidade de óleos vegetais, gorduras animais e plantas oleaginosas na produção de biodiesel (TEIXEIRA, 2008).

O fato perceptível nesse embate é que uma questão de extremos se apresenta na competição tecnologia versus matéria-prima, e que numa análise mais profunda pode se evitar esse conflito, quando se conclui que matéria prima e tecnologia necessitam da mesma atenção, pois é perceptível que ambas compõem um processo, que, só admite ser fragmentado em termos didáticos.

3.5. Biodiesel de Segunda Geração

Um das formas de grande relevância de se obter biodiesel de segunda geração, ou seja, biodiesel de fontes de matéria primas não usadas na alimentação humana, é a utilização de rejeitos, Os mais representativos são os óleos vegetais utilizados na fritura de alimentos. No entanto ácidos graxos das mais diversas origens (esgoto, gordura animal) também podem ser utilizados.

Essa forma de obtenção de biodiesel não só tem o fator ecológico como atrativo, como também o econômico, dado ao baixo custo desses insumos. Isso constitui-se como um fator positivo no potencial de sucesso de um processo que utilize essa classe de matéria-prima (NETO et al., 2000).

Um dos fatores que faz com que boa parte dos óleos e gorduras residuais (OGR) necessitem de tecnologias e processos adaptáveis para se processar esses insumos, certamente, é o estado de conservação ou ate mesmo suas características como acidez, viscosidade, e teor de água, que podem requerer no processo um pré-tratamento oneroso, que em muitos casos dado ao fim de se tratar um rejeito prejudicial ao meio e ao baixo custo dessa matéria prima ainda sim podem justificar a utilização desses rejeitos em um processo.

3.6. Óleo Residual de Fritura

O processo de fritura confere aos óleos residuais partículas e causa alterações químicas no óleo utilizado. A Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA, 2009) coloca que:

“A fritura é uma operação de preparação rápida e confere aos alimentos fritos características únicas de saciedade, aroma, sabor e palatabilidade. 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”.

No entanto não existem métodos únicos pelo qual seja possível detectar a degradação de óleos de fritura. Sabe-se que, em fast-foods e restaurantes para determinar o ponto de descarte do óleo ou da gordura são alteração de cor, formação de fumaça e de espuma durante o processo de fritura e alterações de aroma e de sabor (O'BRIEN, 1998).

3.6.1. Impactos ambientais gerados pelos rejeitos alimentícios

O aproveitamento de resíduos vem ganhando bastante destaque no desenvolvimento de processos na indústria e muito se tem investido em pesquisa para o desenvolvimento de processos que visem tratar efluentes diversos, e dentre esses efluentes nos processos alimentícios, o óleo residual de fritura tem boa parte de sua demanda destinada a fabricação de sabões (MITTELBACH, 1988; NETO *et al.*, 2000) e um menor volume é destinado a produção de biodiesel (NETO *et al.*, 2000; FERRARI, 2005; OLIVEIRA, 2005).

Contudo uma boa parcela desse óleo não é aproveitada o que gera problemas ambientais em seu descarte, pois o mesmo possui pequena solubilidade em água e causam problemas no tratamento da água. A presença deste material além de acarretar problemas de origem estética, diminui a área de contato entre a superfície da água e o ar atmosférico impedindo a transferência do oxigênio da atmosfera para a água e os óleos e graxas em seu processo de decomposição reduzem o oxigênio dissolvido elevando a demanda bioquímica de oxigênio (DBO) causando alterações no ecossistema aquático (DABDOUB, 2006).

A resolução do CONAMA 357/05 - art. 34 estabelece o limite de 50 mg/l de óleo residual em água, e a partir de uma estimativa baseada nesse limite se obtém o valor de que um litro de óleo de fritura polui mais de 25000 litros de água o que aliás, já constitui um grande volume (SABESP, 2010), a questão é , que o óleo de fritura em um descarte não adequado constitui-se como um dos fatores da poluição urbana nas grandes metrópoles.

3.7. A Utilização do Óleo *In Natura*

O uso do Óleo *In Natura* como combustível é tão antigo quanto a invenção de motores e foi demonstrado pela primeira vez por Rudolph Diesel em 1900 numa exibição em Paris em um motor de ignição por compressão. No entanto o óleo *In Natura* apresenta em média uma viscosidade dez vezes maior que o combustível convencional, o diesel, o que em conseqüência causa uma baixa atomização do combustível na câmara de combustão, acarretando problemas de combustão incompleta (e a formação de CO), depósitos de carbono nos bicos injetores e alteração do óleo lubrificante do motor (KNOTHE; DUNN, 2005).

Um dos sérios problemas gerado pela combustão incompleta do óleo vegetal é a formação da acroleína, um composto supostamente cancerígeno, pela desidratação térmica do glicerol a 180°C (CALDEIRA, 2008; MOTA, 2005).

Na década de oitenta iniciaram estudos com a finalidade de propor a utilização de óleos vegetais visando a competição com o petróleo (BARTHOLOMEW, 1981). A primeira conferencia internacional sobre o uso de óleos vegetais como combustível aconteceu em 1984 nos Estados Unidos. As principais questões abordados foram o custo do combustível, os efeitos do uso de óleos vegetais no desempenho e durabilidade de motores diesel, especificações e aditivos.

Dentre as principais vantagens da utilização de óleos vegetais como combustível se pode citar: ocorrência natural em forma líquida, melhor poder calorífico inferior, disponibilidade e renovabilidade. Entre as desvantagens, as principais são: alta viscosidade, baixa volatilidade e a reatividade das cadeias carbônicas insaturadas (PRYDE, 1983).

As desvantagens com o uso direto de óleos vegetais como combustíveis podem ser constatadas somente após períodos prolongados de funcionamento dos motores. Geralmente o uso direto de óleos vegetais e/ou o uso de misturas destes óleos com diesel não é considerado satisfatório para motores que operam em regime de funcionamento variável o que requer ajuste nos mesmos, como os do setor de transportes. Dentre os maiores problemas

estão a alta viscosidade, a formação de gomas durante a estocagem e a combustão e a diluição do combustível no lubrificante (MA ; HANNA, 1999).

3.8.Processos de Transformação de Óleos e Gorduras para Biocombustíveis

A idéia básica da transformação de óleos e gorduras para a produção de biocombustíveis é eliminar uma característica indesejável presente nos óleos vegetais que é a alta viscosidade apresentada por essas substancia convertendo triglicerídeos (transesterificação) ou ácidos graxos (esterificação) em ésteres de uma viscosidade menor e de uma melhor lubricidade que proporciona uma maior vida útil para o motor, os processos comumente utilizados para a obtenção de biodiesel são a transesterificação e a esterificação, no entanto outros processos são usados e estudados extensamente, dentre eles os mais utilizados são H-Bio, as microemulsões e a pirólise.

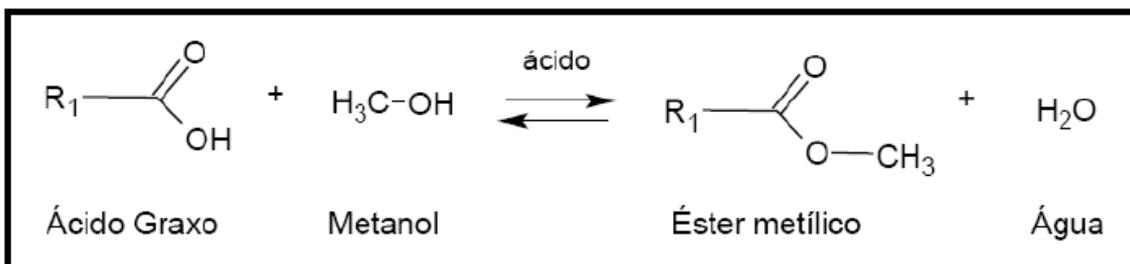
Embora o produto de pirólise seja quimicamente semelhante ao óleo diesel, as principais desvantagens desse processo envolvem: o custo elevado do equipamento ,e a remoção do oxigênio ao longo do processo, que diminui as vantagens ambientais do combustível obtido (HOLANDA, 2004). Contudo a Pirólise ainda constitui-se como uma técnica de grande interesse em termo de pesquisa e em constante fase de desenvolvimento aliada a outras técnicas como o processo BTL (Biomass To Liquid), que consiste na conversão de biomassa em gás de síntese. No entanto ainda não existe nenhuma unidade no mundo produzindo combustível via rota BTL, o que se tem são diversas unidades em escala piloto ainda em fase de desenvolvimento,uma das unidades que se encontram em estágio mais avançado é a Choren, localizada em Freiberg, Alemanha (USHIMA, 2010).

3.8.1. Esterificação

A Esterificação é uma reação química reversível na qual um ácido carboxílico reage com um álcool produzindo éster e água. Ou seja, uma condensação de um ácido carboxílico com alcoóis ocorre para a formação de ésteres. O processo de esterificação para a produção de biodiesel apresenta como principal vantagem a não formação de sabão e subprodutos, como a glicerina, que é formada no caso da transesterificação (OLIVEIRA, 2006).

Os processos de esterificação são importantes na produção de ésteres de grande interesse comercial principalmente nas áreas de solvente, essências, herbicida e mais recentemente na produção de biodiesel a partir de óleos residuais de elevada concentração de ácidos graxos livres (LUCENA, 2008).

A Figura 3.2 mostra uma reação genérica de esterificação



FONTE: SOLOMONS, 2002.

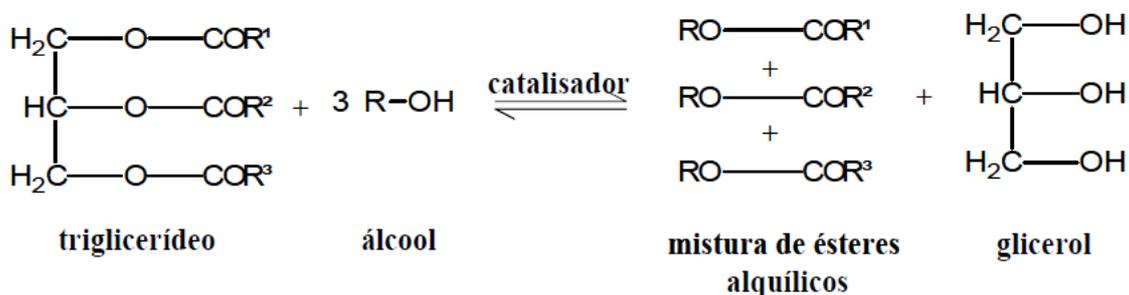
Figura 3.2. Reação de esterificação

3.8.2. Transesterificação

A transesterificação de óleos vegetais ou gorduras animais, também denominada alcoólise, pode ser conduzida por uma variedade de rotas tecnológicas em que diferentes tipos de catalisadores podem ser empregados, como bases inorgânicas (hidróxido de sódio e de potássio e base de Lewis), ácidos minerais, resinas de troca iônica, hidróxidos duplos lamelares, superácidos, superbases e enzimas lipolíticas (SCHUCHARDT, 1996).

A transesterificação é a reação de um triglicerídeo com um álcool na presença de um catalisador podendo ser de natureza básica, ácida ou enzimática obtendo-se como produtos, monoésteres de ácidos graxos e glicerina. (MARCHETTI *et al.*, 2007). Entretanto, devido ao caráter reversível da reação, o agente transesterificante (álcool) geralmente é adicionado em excesso contribuindo, assim, para aumentar o rendimento do éster, bem como permitir a sua separação do glicerol formado (subproduto) (GERIS *et al.*, 2007).

Na Figura 3.3 observa-se uma reação genérica de transesterificação:



FONTE: SOLOMONS, 2002

Figura 3.3. Reação de transesterificação

3.8.2.1. Transesterificação por catálise heterogênea

A utilização de catalisadores heterogêneos, como zeólitas, hidróxidos duplos laminares, porfirinas e resinas de troca iônica, permite uma redução significativa do número de etapas de purificação do biodiesel, facilita a reutilização do catalisador e conseqüentemente, reduz o custo do processo de produção (CHOUDARY, 2000).

Um dos curiosos casos de catálise heterogênea é uso das guanidinas que inicialmente utilizadas em catálise homogênea podem ser heterogeneizadas em polímeros e reutilizadas em reatores químicos (SCHUCHARDT *et al.*, 1996). Contudo, algumas desvantagens são observadas nesse processo, pois a perda da atividade catalítica ocorre em um curto período de tempo. A protonação irreversível deste catalisador e/ou sua lixiviação, além do arraste do suporte polimérico durante o processo, são as razões mais prováveis da sua perda de atividade.

As lípases são amplamente utilizadas em processos enzimáticos por serem facilmente manipuladas, razoavelmente estáveis e freqüentemente tolerantes a solventes orgânicos. Sua função biológica é a de catalisar a hidrólise de gorduras e óleos vegetais, com posterior liberação de ácidos graxos livres, diglicerídeos, monoglicerídios e glicerol.

O processo de produção de biodiesel via catálise enzimática apresenta algumas vantagens em relação ao processo por catalise química. O processo biocatalítico apresenta algumas vantagens, pois a reação ocorre em temperaturas mais brandas (30-40°C), não requer purificação dos ésteres e o glicerol formado é facilmente recuperado (MACEDO; MACEDO, 2004). Os ácidos graxos presentes em gorduras animais e óleos usados são totalmente convertidos em ésteres etílicos, por este processo (MEHER et al., 2006). Como desvantagens, as enzimas apresentam importantes limitações tecnológicas como o custo e a disponibilidade no mercado (CARTONI, 2009). Em comparação aos processos catalisados por bases a catálise enzimática apresenta rendimentos e tempos de conversão muito elevados, geralmente em torno de 48 a 72 horas (ISO et al., 2001; SCHUCHARDT, 1998). Recentes estudos nesta área têm concentrado esforços na melhoria das condições reacionais, tais como pH, temperatura, solvente e tipo de microorganismo gerador da enzima com o intuito de estabelecer condições favoráveis para a aplicação em escala industrial (SCHUCHARDT, 1998).

3.8.2.2. Transesterificação por catálise homogênea

A catálise homogênea é certamente o processo de conversão de óleos vegetais em bicomustíveis mais difundido e utilizado, e primeiro pelos rendimentos elevados que em grande parte em um curto intervalo de tempo, além de sua relativa simplicidade a grande disponibilidade de insumos também é um critério primordial para essa técnica que tanto pode ser realizada em meio ácido quanto em meio básico (SCHUCHARDT, 1998).

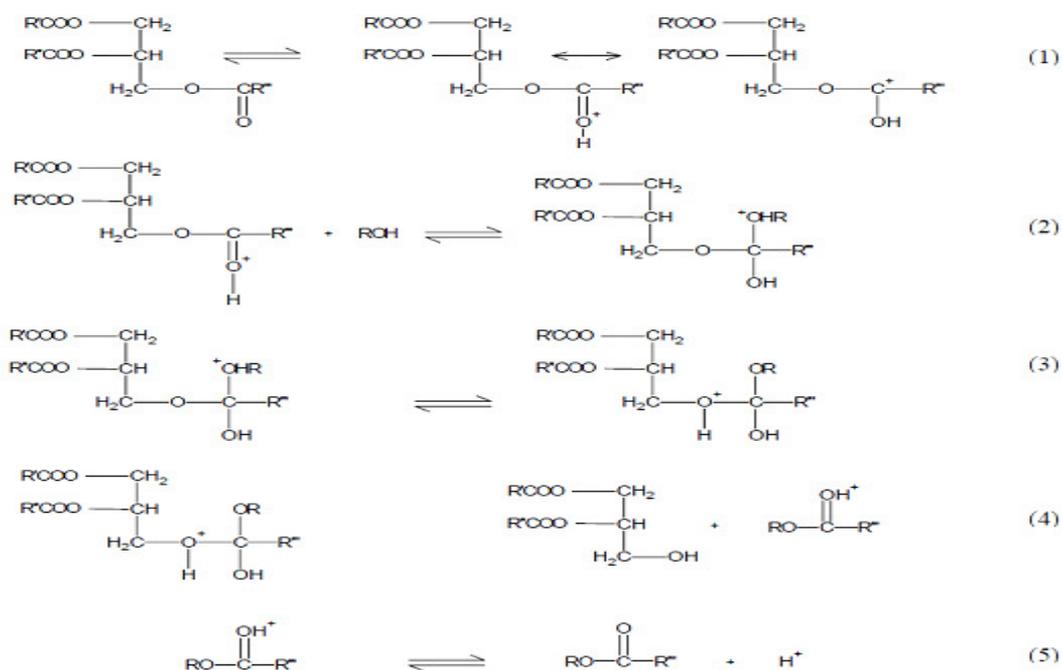
A rota tecnológica de predominância na conversão de óleos vegetais em bicomustíveis é certamente a catalise homogênea, isso deve-se a sua

maior rapidez na conversão de triglicerídeos em ésteres e sua relativa simplicidade (MA; HANNA, 1999; RAMOS et al., 2003).

I. Catalisadores ácidos

Os catalisadores ácidos mais utilizados são HCl , H₂SO₄ e ácidos sulfônicos (VICENTE et al., 2004), estes catalisadores proporcionam um alto rendimento na conversão de ésteres monoalquílicos, mas normalmente a reação é lenta requerendo temperaturas superiores a 100°C, o que ainda necessitam de elevadas razões molares de álcool em relação a quantidade de óleo usada onde altas conversões só podem ser atingidas em tempos superiores a 3 horas de reação (FREEDMAN et al., 1986).

O mecanismo de transesterificação catalisada por ácidos está esquematizado na Figura 3.4



FONTE: STREITWIESER et al, 1992.

Figura 3.4. Mecanismo de transesterificação ácida dos óleos vegetais

A reação deve ser conduzida na ausência de água, pois a presença de água ocasiona a reação competitiva de formação de ácidos carboxílicos o que

pode reduzir o rendimento em ésteres (SCHUCHARDT; VARGAS; GELBARD, 1996).

Além das desvantagens já mencionadas anteriormente, é possível ocorrer a corrosão de partes metálicas dos motores por esses ácidos, Estes ácidos devem ser completamente eliminados o que torna estas etapas de purificação dispendiosas (MA; HANNA, 1999), além disso, o emprego de razões molares elevadas de álcool leva a dificuldades na purificação dos ésteres, elevando os custos para recuperação do álcool (FILLIÈRES; BENJELLOUN-MLAYAH; DELMAS, 1995).

II. Catalisadores alcalinos

Apesar de ser uma das rotas tecnológicas de maior viabilidade em termos econômicos, a transesterificação homogênea utilizando-se catalisadores alcalinos, apresenta o inconveniente de gerar sabões durante a reação, quer seja pela neutralização dos ácidos graxos ou pela saponificação de glicerídeos e/ou ésteres monoalquílicos formados (Figura 3.5, reações 2 e 3), como consequência qualquer uma dessas reações paralelas consome o catalisador e causa a redução do rendimento em ésteres monoalquílicos, tornando as etapas de purificação mais trabalhosas devido a formação de emulsões .

O mecanismo da transesterificação alcalina inicia-se quando na primeira etapa a reação de uma base com um álcool produz um alcóxido. O ataque nucleofílico do alcóxido à carbonila do triglicerídeo gera um complexo intermediário tetraédrico, a partir do qual um ânion do diglicerídeo e o éster monoalquílico são formados. Posteriormente, o catalisador é regenerado e reage novamente com outra molécula de álcool, completando o ciclo catalítico. Diglicerídeos e monoglicerídeos são convertidos pelo mesmo mecanismo a uma mistura contendo ésteres e glicerol (SCHUCHARDT; SERCHELI; VARGAS, 1998; GUTHRIE, 1991).

deslocar o equilíbrio químico em favor da formação de ésteres (SOLOMONS, 2002).

A razão molar é umas das variáveis mais importantes para o rendimento de ésteres monoalquílicos (FREEDMAN et al ., 1986). O excesso em álcool não interfere nos índices de acidez, de peróxidos, de saponificação e de iodo (TOMASEVIC; MARINKOVIC, 2003). No entanto, uma quantidade excessiva de álcool dificulta a separação do glicerol e deve ser evitada.

2) Influência do tipo e concentração do catalisador na transesterificação

Os catalisadores são de uma vital importância na maioria dos processos industriais, pois viabilizam processos que sem sua presença torna-se iam inviáveis em decorrência do elevado tempo para a realização dos mesmo. O catalisador na maioria dos processos conhecidos representa um alto custo no processo se comparado ao custo dos reagentes e em alguns casos pode acrescentar custos para sua remoção (VICENTE et al., 1998).

Catalisadores de processos alcalinos, preferivelmente hidróxido de sódio ou de potássio têm sido amplamente utilizados, ambos em concentrações que variam de 0,4 a 2% em relação ao peso de óleo vegetal. Óleos refinados ou em estado bruto com 1% de catalisadores, tanto de hidróxido de sódio quanto de potássio, resultam em conversões satisfatórias. Metanólise de óleo de soja com 1% de hidróxido de potássio resultam nos melhores rendimentos e viscosidades em ésteres (TOMASEVIC; MARINKOVIC, 2003).

3) Influência do teor de água e ácidos graxos livres na transesterificação

A transesterificação em meio alcalino exige que os triglicerídeos e o álcool sejam substancialmente anidros pois a água leva a reações paralelas de saponificação. Além da formação de sabões que consome o catalisador e reduz a eficiência catalítica como também aumenta a viscosidade e induz a formação de gel, o que torna extremamente difícil as etapas de purificação

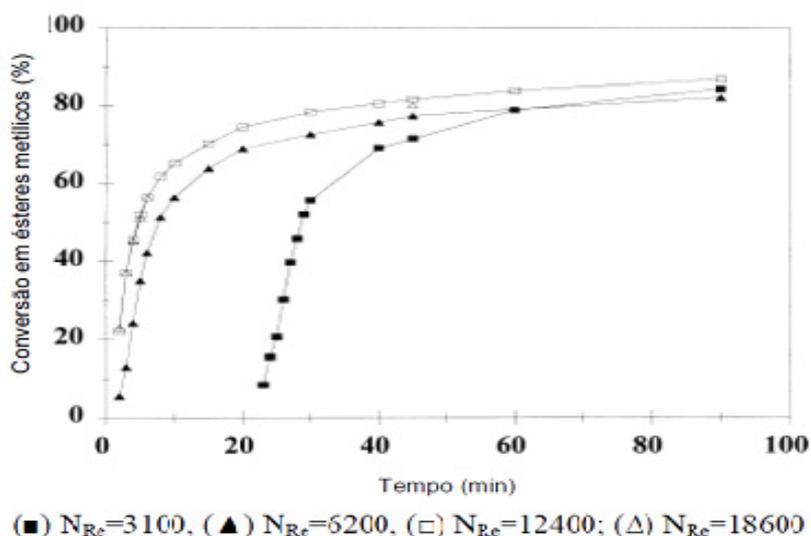
(WRIGHT et al., 1944). Além de baixos teores de água é recomendável que os teores de ácidos graxos livre sejam inferiores a 0,5% (FEUGE, 1949).

4) Influência da temperatura, da turbulência do sistema, e do tempo na transesterificação

Em muitos processos afetados por mais de um fator conhecido, a variação de fatores simultâneos pode gerar resultados melhores se estudados separadamente, ou seja, em um processo multivariado como é o caso da transesterificação, a variação de fatores simultâneos geram resultados melhores se somados convenientemente, como exemplo a influência dos efeitos da turbulência e temperatura na conversão de ésteres metílicos de soja mostra que existe uma interação significativa entre estes fatores (NOUREDDINI et al.,1997).

As curvas de formato obtidas através dos dados de concentrações dos ésteres em função do tempo, da temperatura e da intensidade de turbulência mostram que, tanto o aumento da temperatura quanto o aumento da turbulência promovem maiores conversões em menores intervalos de tempo (NOUREDDINI et al.,1997).

Na Figura 3.6 observa-se os efeitos da turbulência e do tempo na conversão de ésteres metílicos à 50°C.



FONTE:NOUREDDINI & ZHU, 1997

Figura 3.6. Efeitos da turbulência e do tempo na conversão de ésteres metílicos à 50°C

Dentre muitos autores que estudaram a influência da temperatura nas taxas de conversão de ésteres, foi claramente constatado que a temperatura influencia as taxas de conversões e os rendimentos de ésteres (MA, 1999; NOUREDDINI; ZHU, 1997; FREEDMAN; BUTTERFIELD; PRYDE, 1984). As elevadas temperaturas podem proporcionar rendimentos superiores em menores tempos. Porém Fillière, Benjelloun-Mlayah e Delmas (1995) concluíram que temperaturas acima do ponto de ebulição do álcool não promovem aumentos significativos na conversão.

3.9. Ultrassom

O ultrassom é uma onda mecânica, como todo som, porém possui uma frequência superior àquela que o ouvido do ser humano pode perceber, numa faixa de 20 kHz a um limite superior que não é precisamente definido, mas geralmente é definido para os gases em 5 MHz e de 500 MHz para líquido e sólidos (MANSON, 2002). Alguns animais são capazes de ouvir ultrassons por possuírem um limite de percepção sonora superior ao ouvido humano.

As ondas ultrassônicas são produzidas por transdutores ultrassônicos, os quais são feitos de metais piezoelétricos, matérias essas que apresentam um fenômeno conhecido como efeito piezoelétrico.

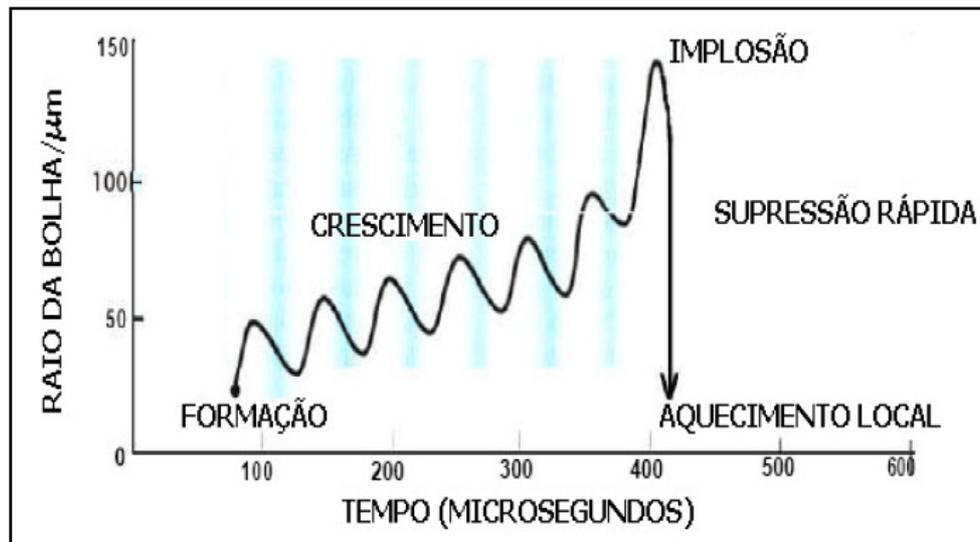
A descoberta do efeito piezoelétrico ocorreu em 1880 por Pierre e Jacques Curie e consiste na variação das dimensões físicas de certos materiais sujeitos a campos elétricos. Por exemplo, pressões acústicas que causam variações nas dimensões de materiais piezoelétricos provocam o aparecimento de campos elétricos neles. Após a descoberta dos irmãos Curie, em 1894 os pesquisadores Thornycroft e Barnaby observaram que na propulsão de mísseis lançados pelo submarino destróier uma forte vibração era gerada causando implosão de bolhas e cavidades na água, essa vibração passou a ser chamada de cavitação (MARTINES, 2000).

3.9.1. O Ultrassom em Processo Químicos

A cautelosa observação de um químico em 1927 trouxe ao conhecimento de um efeito anômalo de ondas sonoras intensas propagando-se pelo líquido. O químico responsável por essa observação foi Alfredo Loomis e o efeito anômalo observado passou a ser conhecido como efeito sonoquímico. A utilização do ultrassom em uma ampla faixa de frequência pode ser dividida em duas grandes áreas. A primeira área envolve ondas de baixa amplitude e altas frequências e trata de efeitos físicos das ondas no meio comumente referida como “baixa energia” ou “ultrassom de alta frequência”, as ondas de baixa frequência são normalmente usadas com propostas analíticas para medir a velocidade e coeficiente de absorção das ondas no meio no intervalo de 1 a 10 MHz. Essas medidas são informações que podem ser usadas nos diagnósticos de imagem para medicina e em análises químicas.

A segunda grande área envolve ondas de alta energia (baixa frequência), conhecido como ultra-som de alta energia, e encontra-se entre 20 e 100 kHz. É usada para limpeza, solda plástica e, mais recentemente, para sonoquímica. O intervalo para uso sonoquímico é estendido para 2 MHz com o desenvolvimento de equipamentos capazes de gerar cavitação dentro de sistemas líquidos em altas frequências (MASON, 2002).

A cavitação gerada pelo ultrassom é um fenômeno físico baseado no processo de criar, aumentar e implodir cavidades de vapor e gases, como o esquema da Figura 3.7, promovendo assim, a ativação de reações químicas. Durante a etapa de compressão a pressão é positiva, representado pelas faixas azuis, enquanto a pressão negativa (região entre as faixas azuis) resulta em expansão, constituindo-se em um ciclo de compressão-expansão que gera as cavidades (SUSLICK, 1989).



FONTE: SUSLICK, 1989.

Figura 3.7. Crescimento da bolha e implosão no líquido irradiado com ultrassom

A reatividade ultrassônica é uma consequência da pressão acústica gerada pelas ondas em propagação no meio, assim a reatividade sonoquímica é afetada por alguns fatores como a pressão acústica no meio dada pela Equação 3.1 (MARTINES, 2000):

$$P_a = P_A \cdot \text{sen}(2\pi \cdot f \cdot t) \quad (3.1)$$

Onde:

P_a = pressão adicional à pressão hidrostática (P_h) ambiente. (atm)

P_A = pressão de amplitude máxima da onda (atm).

f = frequência da onda (> 16 kHz).

t = tempo(s).

A dinâmica das bolhas é representada pela equação de Rayleigh-Plesset (Equação 3.2), quando um campo acústico existir no líquido, a pressão do líquido, P , na vizinhança da bolha.

$$P = P_h + P_A \quad (3.2)$$

Onde P_h é a pressão na ausência de campo acústico (hidrostática aproximadamente igual a pressão atmosférica).

Quanto maior a frequência menor o período de rarefação dificultando a formação de bolhas, sendo necessário empregar uma maior intensidade. A intensidade (I) é dada em (W/m^2) quando determinada pela Equação 3.3:

$$I = \frac{P_A^2}{2 \rho \cdot c} \quad (3.3)$$

Onde:

ρ =densidade do meio (kg/ m^3)

c = velocidade do som no meio (m/s)

O parâmetro intensidade está diretamente ligado a energia liberada durante o processo, pois quanto maior a intensidade, maior o tamanho das bolhas de cavitação o que conduz a um aumento da energia liberada durante o colapso. A propagação das ondas ultrassônicas é atenuada devido à vibração das moléculas do meio de propagação, como consequência ocorre o abaixamento da energia dessas ondas. Em líquidos mais viscosos ou com maior tensão superficial, a cavitação é mais difícil de ser produzida. Uma onda de pressão com maior amplitude (maior intensidade) é necessária para cavitatar o líquido, com isso a temperatura e pressão de implosão, respectivamente T_{MAX} e P_{MAX} , será maior, o que aumenta o efeito do colapso da bolha (MASON, 2002).

A uma menor temperatura, o colapso das bolhas promoverá maior energia para o processo reacional. Com o aumento da temperatura, diminui-se a viscosidade o que implica em facilidade na formação de bolhas de cavitação.

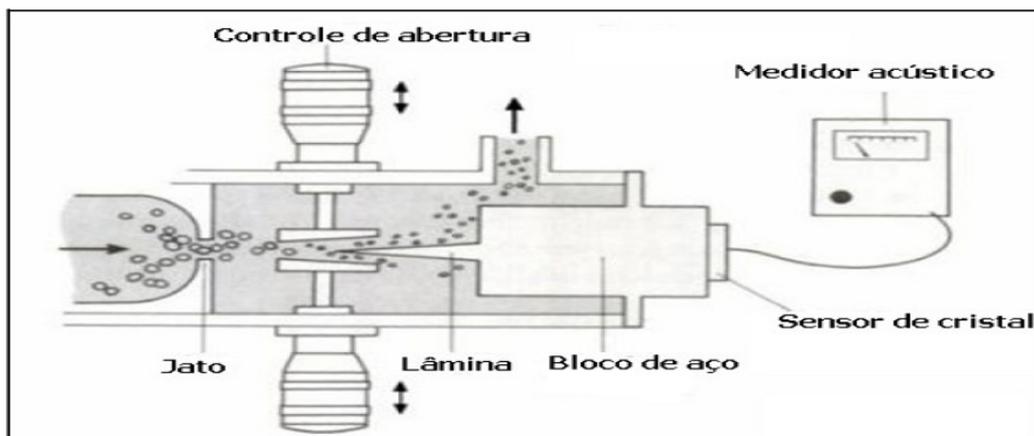
Em escala laboratorial o biodiesel pode ser produzido em baixas intensidades com banho ultrassônico (STAVARACHE *et al.*, 2005; KELKAR *et al.*, 2008), como também com a ponteira ultrassônica (JI *et al.*, 2006), sendo que as ponteiras são preferidas devido a menores perdas da potência e a possibilidade de ajuste, podendo assim, avaliar a potência, como parâmetro de análise experimental. A empresa alemã Hielscher desenvolve e comercializa processos ultrassônicos para produção de biodiesel em larga escala usando

ponteiras ultra-sônicas que podem chegar a 16 kW, operando com frequência de 20 kHz com capacidade em produção batelada e contínua (PORTAL HIELSCHER, 2009).

3.9.2. Tecnologia Ultrassônica

A tecnologia ultrassônica comercialmente é usada em quatro tipos de equipamentos: reator whistle, banho ultrassônico, ponteira ultrassônica, ponteira cálice (cup-horn) ultrassônico.

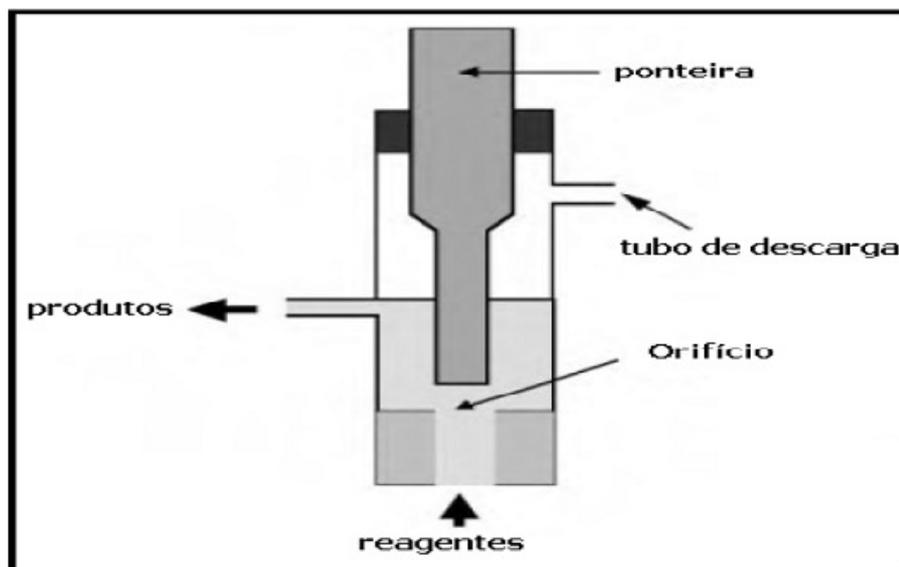
A reator whistle esquematizado na Figura 3.8, possui capacidade de emulsificar e homogeneizar grandes volumes em processos contínuos funcionando através do efeito Venturi em conjunto com o impacto do jato que entra pela abertura faz vibrar a lâmina (Figura 3.8), produz uma mistura eficiente capaz de emulsionar sistemas imiscíveis.



FONTE: YOUNG, 1999.

Figura 3.8. Reator Whistle

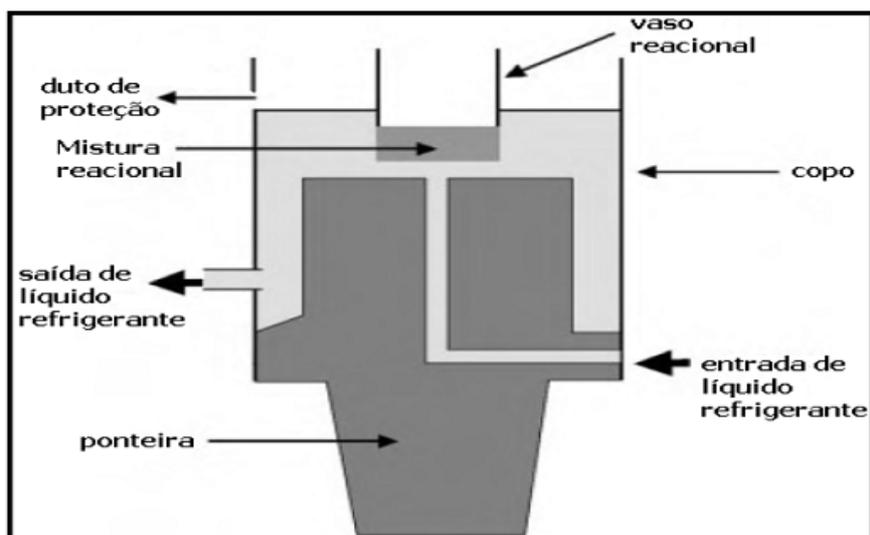
A ponteira ultrassônica possui como vantagens a possibilidade de controlar a intensidade das ondas e alcança altas intensidades de ultrassom ($10-1000 \text{ W/cm}^2$) (MASON, 2002). E como desvantagens possui frequência fixa, dificuldade no controle de temperatura, pode ocorrer erosão conduzindo à contaminação por partículas metálicas. Na Figura 3.9 observa-se a Ponteira ultrassônica (célula de fluxo contínuo).



FONTE: MASON, 2002.

Figura 3.9. Ponteira ultrassônica

A ponteira copo ultrassônica (Figura 3.10) possui como vantagens o controle de energia, porém com menor intensidade, controle de temperatura melhor do que no banho, poucas chances de formação de radical no interior do vaso. Como desvantagens esse equipamento apresenta uma menor intensidade se comparado a ponteira simples, limite de volume das células de reação frequência fixa.

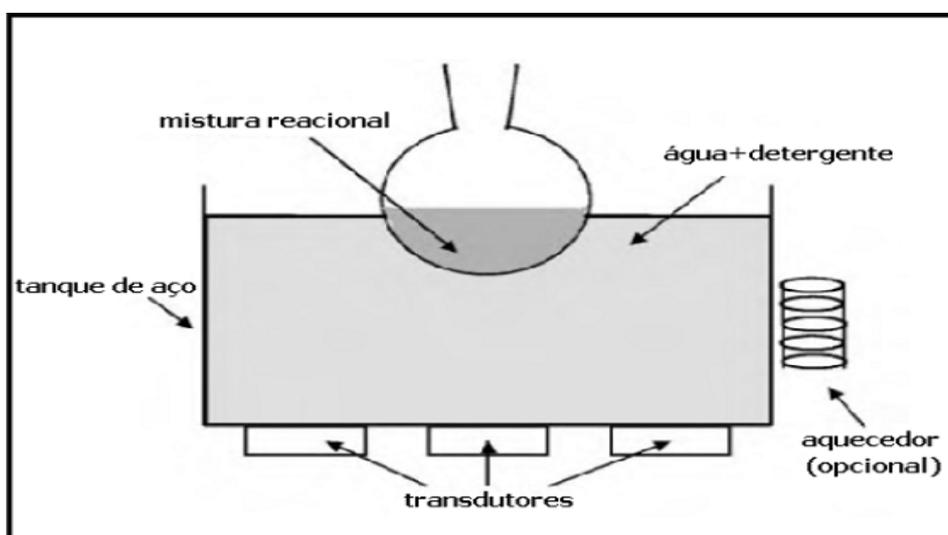


FONTE: MASON, 2002

Figura 3.10. Ponteira-copo ultrassônico

O banho ultrassônico esquematizado na Figura 3.11 é um dentre os equipamentos mais difundidos em práticas laboratoriais o banho ultrassônico (figura 3.11) possui como principais vantagens: Boa distribuição de energia através das paredes do vaso de reação. É o equipamento ultrassônico mais amplamente disponível, não necessita de uma adaptação especial para reação.

As principais desvantagens: Frequência fixa, intensidade reduzida se comparado a ponteira ultrassônica, ausência de controle de temperatura ou quando existir de baixa acurácia, a posição do vaso em banhos afeta a intensidade de sonificação (MASON, 2002).



FONTE: MASON, 2002

Figura 3.11. Banho ultrassônico

3.9.3. O Ultrassom Aplicado à Produção de Biodiesel

O ultrassom aumenta a velocidade e o rendimento de reações químicas na transesterificação de óleos vegetais e gorduras animais. Isso permite mudança na produção em batelada para um processo contínuo e isso reduz os custos de investimento e operação. (PORTAL HIELSCHER, 2009).

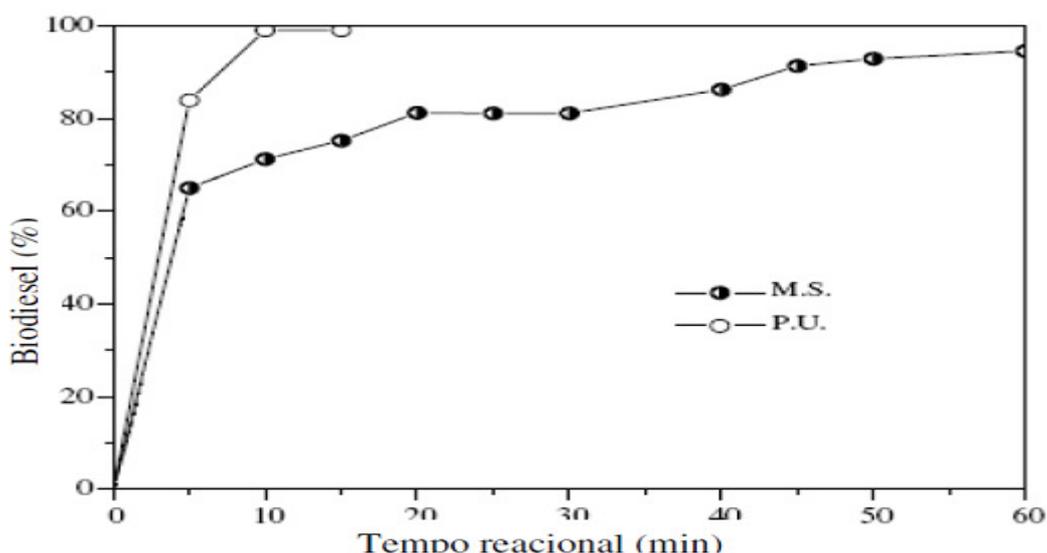
O mecanismo de ação das ondas ultrassônicas ainda não é totalmente compreendido devido a alta complexidade do mesmo, embora muitos estudos tenham sido feitos sobre o assunto os indícios concretos são que a energia

ultrassônica é capaz de ativar vários mecanismos físicos e químicos do meio por onde se propaga. Entretanto, a maioria dos pesquisadores da área (MASON; LORIMER, 2002; KUMAR, KUMAR; SINGH, 2010), concordam com a existência de três mecanismos principais, responsáveis pelos efeitos causados em reações químicas.

- I. O primeiro mecanismo está relacionado com as interações físicas causadas pelo campo alternante de pressões, que causam a compressão e a rarefação do solvente. Onde considera-se que o comprimento de onda associado ao campo ultrassônico é milhares de vezes maior do que as ligações entre as moléculas do solvente, desta forma o meio de propagação pode ser considerado contínuo e todas as leis da fluidodinâmica podem ser aplicadas na descrição dos fenômenos (MASON; LORIMER, 2002).
- II. O segundo, e certamente o mais importante, está relacionado ao fenômeno da cavitação sonora que consiste na geração de pequenas bolhas no interior de um líquido à medida que as ondas sonoras se propagam. Estas bolhas se submetem a processos de violentos e intensos colapsos, durante o qual focam a baixa densidade energética do campo sonoro em mais de 11 ordens de magnitude (MASON, 1999; KUMAR; KUMAR; SINGH, 2010). Estes colapsos também causam a ruptura das superfícies de contornos entre as fases promovendo a emulsificação através de micro-jatos de um líquido no outro (MASON; LORIMER, 2002).
- III. O terceiro efeito está relacionado com a capacidade de emulsificação das interfaces líquido-líquido. Emulsões ultrassônicas são mais estáveis termodinamicamente, aumentam consideravelmente a área interfacial disponível para as reações químicas, aumentam a concentração das espécies reativas e melhoram a transferência de massa entre reagentes, por ocorrerem a um nível micromolecular (MASON, 1999; KUMAR; KUMAR; SINGH, 2010).

O processo de produção de biodiesel com energia ultrassônica foi estudado por Ji *et al.* (2006). Nesse estudo uma frequência de 19,7 kHz foi usada a rota de transesterificação do óleo de soja utilizando metanol e hidróxido de sódio como catalisador, onde as condições ótimas foram de uma razão molar álcool/óleo 6:1, frequência de pulso igual a 1 (ultrassom contínuo) e temperatura de 45°C.

Na Figura 3.12 podemos acompanhar os resultados do rendimento de ésteres obtidos para a reação assistida por ultrassom em uma velocidade superior ao processo reacional sob agitação mecânica. Esse fato é explicado pelo aumento do contato entre as fases álcool/óleo, reduzindo assim a barreira inicial da reação devido à imiscibilidade dos reagentes.



FONTE: Ji *et al.*, 2006

Figura 3.12. Rendimento de ésteres obtidos para a reação assistida por ultrassom em uma velocidade superior ao processo reacional sob agitação mecânica

Dentre os muitos outros pesquisadores que contribuíram para o estudo da sonoquímica na produção de biodiesel, os pesquisadores indianos Kumar, Kumar e Singh (2010), promoveram a etanolise do óleo de côco, utilizando um transdutor do tipo sonda e KOH como catalisador. No referido trabalho um dos principais objetivos foi a investigação da influência que fatores como a amplitude das ondas ultrassônicas, a razão molar álcool/óleo, e o teor de catalisador exercem sobre as conversões e sobre o tempo de reação. Notáveis resultados foram obtidos com o tempo de reação, conversões superiores a

98% em ésteres etílicos foram alcançadas em 7 minutos (empregando se 0,75% m/m de KOH e razão molar 6:1 etanol/óleo), em contraste ao tempo de 1-4 h demandado pela agitação mecânica tradicional. Assim pode-se concluir o grande êxito desse experimento. Conseqüentemente houve também uma significativa redução no tempo gasto com a separação gravimétrica entre as fases glicérica e de ésteres etílicos, a qual foi reduzida de 5h para 30min. Os parâmetros pequeno tempo reacional, o pouco excesso de álcool e teor de KOH, são citados como exemplos das muitas vantagens da sonoquímica na produção de biodiesel.

3.9.4. Comparação entre a transesterificação com e sem o uso de ultrassom

Além da significativa redução de tempo no uso de ultrassons na transesterificação e na produção de biodiesel em geral, o tempo de separação gravimétrica é reduzido consideravelmente. Este fato pode estar relacionado à seletividade de reações, proporcionada com a utilização de ultrassons, fazendo com que os intermediários da reação, responsáveis pela formação de emulsões e sabões, sejam evitados. A rápida conversão a que são submetidos os reagentes implica completa separação de fases entre ésteres etílicos e glicerol, evitando desta forma o acúmulo de intermediários durante o curso da reação (PAIVA, 2010).

Na Tabela 3.3 observa-se a comparação entre o processo de transesterificação com e sem ultrassom.

Tabela 3.3. Comparação entre os métodos de transesterificação alcalina

	Sem uso de ultrassom	Com uso de ultrassom
Tempo de reação (min)	60	10
Tempo médio de separação gravimétrica (min)	420	90
Estimativa de Energia Envolvida (kJ/mol)	324	11
Média dos melhores resultados de CEE	>97%	>99%

FONTE: ADAPTADO DE PAIVA , 2010

Os dados apresentados na tabela 3.3 mostram que os gastos energéticos (em kJ/mol) envolvidos na transesterificação tradicional são maiores. Este fato está relacionado à manutenção de todo um sistema de aquecimento e resfriamento (muitas vezes superdimensionado), além da energia gasta com bombas de circulação de água e agitadores mecânicos. Já com o método utilizando ultrassons, o único gasto está na manutenção do sistema de conversão da energia elétrica em mecânica (transdutor ultrassônico) (PAIVA, 2010).

3.10. As Características e Especificações para o Biodiesel

Muitas matérias primas possuem características variadas que atribuem ao biodiesel, diferentes propriedades, pois além dos variados teores de cadeias hidrocarbônicas saturadas e insaturadas que o biodiesel pode apresentar, os diferentes graus de insaturação, e tamanhos das cadeias hidrocarbônicas presentes fazem com que cada tipo de biodiesel produzido a partir de diferentes fontes, apresente propriedades particulares (KNOTHE, 2001). Dessa forma, as características do biodiesel dependem de fatores ligados ao processo e a matéria-prima, sendo que características indesejáveis, em alguns casos, quando ligadas ao processo, como teor de ésteres, glicerina livre e etc, podem ser otimizadas, no entanto quando as mesmas são características de uma determinada matéria-prima, a melhoria da característica do biodiesel, só é viável com o uso de aditivos.

Na reação de transesterificação em meio alcalino é comum a formação de emulsões, quando ocorrem na metanólise as reações são quebradas de maneira rápida e com facilidade favorecendo uma separação mais rápida da fase formada com glicerol gerado na reação e geralmente excesso de álcool não reagido, porém no caso da etanólise, as emulsões formadas são mais estáveis e tendem a complicar a separação dos ésteres.

Atribui-se essa dificuldade a formação de mono e di-glicerídeos, intermediários da reação, que possuem ambos, em comum, os grupos hidroxila

e cadeias carbônicas apolares que proporcionam uma forte atuação surfactante (MEHER; SAGAR; NAIK, 2006; ZHOU; KONAR; BOOCOOCK, 2003).

A formação destes intermediários é menor em reações rápidas, assim um dos grandes desafios na produção do biodiesel é o surgimento de tecnologias que otimizem o processo em tempos de reações pequenos o que poderá melhorar a de produção de biodiesel via transesterificação alcalina, e diminuir o inconveniente de longos tempos de operação no processo desde a reação ate a purificação do mesmo.

Dentre as especificações estabelecidas pelo processo de produção, tratamento final e matéria prima utilizada a ANP estabelecem parâmetros apresentados na Tabela 3.4:

Tabela. 3.4. Parâmetros estabelecidos pela ANP

Características	Unidades	limites
Massa especifica (20 °C)	Kg/m ³	850-950
Viscosidade Cinemática	mm ² /s	3,0-6,0
Teor de água (Maximo)	mg/kg	500
Ponto de fulgor (mínimo)	°C	100
Teor de ésteres	%massa	96,5
Resíduos de carbono(Maximo)	%massa	0,5
Enxofre total	mg/kg	50
Na +K (Maximo)	mg/kg	5
Ca + MG	mg/kg	5
Fósforo	mg/kg	10
Corrosividade ao cobre	-	1
Índice de acidez	mg KOH/g	0,5
Glicerol livre (Maximo)	%massa	0,02
Glicerol total (Maximo)	%massa	0,25
Metanol ou etanol (Maximo)	%massa	0,2
Estabilidade a oxidação (110 °C)	Horas	6

FONTE: RESOLUÇÃO Nº 7 ANP (03/2008)

3.11. Delineamento Composto Central (DCC)

O Delineamento de Experimentos é uma forma de planejar a condução de experimentos visando observar de melhor forma os fatores em estudo e realizando um número coerente, porém econômico de experimentos testes conduzidos de forma planejada, onde os fatores (ou variáveis controladas) são alterados de modo a avaliar-se seu impacto sobre uma variável resposta.

O planejamento de experimentos é uma etapa de grande importância na otimização de processos. Quando se trata de duas ou três variáveis comumente existem três modos para o planejamento de experimentos, onde tem-se: Análise uni variada, uma matriz com todas as combinações e o Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR).

Na figura 3.13 se observa a representação gráfica de um planejamento em análise uni variada:

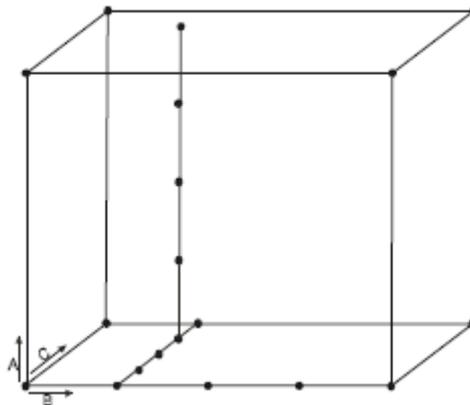


Figura 3.13.Planejamento em análise univariada

Análise univariada é um procedimento experimental o “one-at-a-time”, onde é avaliada uma das variáveis estudadas a diferentes condições e as demais são fixadas. Este caminho não é muito eficiente, pois não seria possível detectar os efeitos de interação entre as variáveis, tornando as condições limitadas a uma região.

Na figura 3.14 se observa a representação gráfica de um planejamento com todas as combinações:

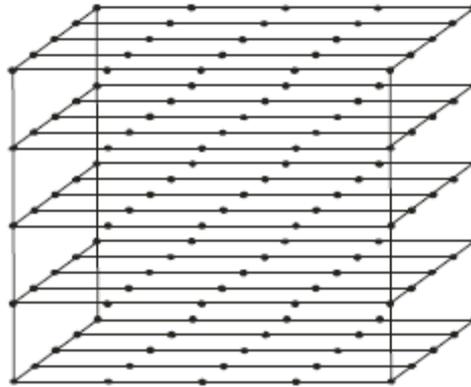


Figura 3.14. Planejamento com todas as combinações

A matriz com todas as combinações tem a vantagem de explorar todo o espaço experimental, no entanto a grande desvantagem é a necessidade de um número grande de medidas que em alguns casos pode inviabilizar o experimento.

Na figura 3.15 observe o Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR).

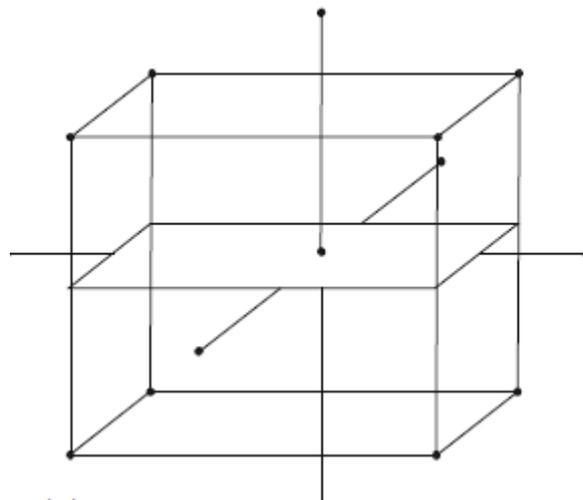


Figura 3.15. Planejamento composto central rotacional

No Planejamento Experimental Fatorial pode ser feita usando um número menor de medidas e explorando todo o espaço experimental. Para o planejamento fatorial completo, em um experimento com três variáveis, é necessário a realização de dezessete ensaios, sendo oito ensaios fatoriais, representados pelos vértices do cubo mais seis ensaios nos pontos axiais.

É possível obter-se uma gama de informações sobre o experimento usando esse tipo de planejamento desde um modelo matemático para a superfície de resposta até o simples cálculo do erro experimental.

No caso de duas ou três variáveis independentes ou fatores, não devemos realizar um fatorial fracionado, sendo mais recomendado um Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) ou Planejamento Fatorial com Pontos Axiais ou ainda Planejamento Estrela (RODRIGUES; IEMMA, 2005).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentados os materiais de que se fez uso no presente trabalho; assim como os métodos utilizados para a caracterização dos mesmos e os métodos analíticos utilizados para acompanhamento da reação de transesterificação, caracterização do óleo residual utilizado e do biodiesel obtido. E o planejamento estatístico utilizado para a preparação do experimento e a análise dos dados.

4.1. Materiais

4.1.1. O óleo residual de fritura

O óleo residual de fritura foi fornecido gentilmente pela AGROPALMA (Belém /PA) e AMASA (Belém /PA) ambos são rejeitos da cozinha dessas empresas, que foram coletados em recipientes plásticos e transportados até o Laboratório de medidas físicas (LAMEFI), onde foram armazenados protegidos da umidade e sobre temperatura adequada (25°C) para posterior caracterização e uso no processo de produção de biodiesel. Todas as amostras são provenientes de cozinhas industriais com elevados padrões de qualidade, o que podemos comprovar observando os parâmetros do óleo residual em excelentes valores apresentados no tópico de resultados deste trabalho (tabelas 5.1 e 5.2).

A filtração a vácuo foi o único tratamento ao qual o óleo foi submetido antes de ser armazenado, procedimento esse realizado em triplicata para todas as amostras utilizadas no presente trabalho.

4.2. Métodos Analíticos para Caracterização do Óleo Residual e do Biodiesel

Para a caracterização do óleo residual e biodiesel obtido bem como a conversão da reação ao longo desse trabalho foram empregados vários

métodos analíticos dentre os quais os principais métodos utilizados estão descritos nas metodologias oficiais da American Oil Chemists Society (A.O.C.S.) e na metodologia oficial da American Society for Testing and Materials (ASTM). O biodiesel (B100) foi caracterizado conforme as características físico-químicas de índice de acidez, densidade, viscosidade, umidade, massa específica, ponto de fulgor, índice de iodo glicerol livre e teor de éster. A purificação foi realizada aplicando-se uma lavagem com água destilada (10% de água em relação à massa da fase éster) e posteriormente o material foi centrifugado.

4.2.1. Massa específica

A massa específica do Biodiesel produzido foi medida no aparelho DSL 900 medidor de densidade de sólidos e líquidos, da marca GEHAKA Figura 4.1 o aparelho foi programado para fornecer a leitura numa temperatura de 25°C para o Biodiesel. O equipamento efetua medições precisas, pois todas as operações efetuadas são assistidas por microcontroladores que além de garantir a precisão previnem erros de leitura.



Figura. 4.1. DSL 900 medidor de densidade de sólidos e líquidos

4.2.2 Índice de Acidez

Índice de acidez é o número de miligramas de hidróxido de potássio necessário para neutralizar os ácidos graxos livres em 1 grama de amostra de óleo. O Índice de Acidez foi determinado segundo o método oficial da AOCS Cd 3 d-63 (AOCS, 1999), que é aplicável a óleos vegetais e animais (natural ou refinado), gorduras marinhas e vários produtos derivados deles.

Em uma balança analítica (QUIMIS, Q-500 L210C) foram pesados 20g do óleo residual de fritura e colocados em um erlenmeyer de 500mL, onde foram dissolvidos em 125mL de uma mistura solvente, em partes iguais (50% v/v), de Isopropanol (CAQ, Pureza 99,5%) e Tolueno (VETEC, Pureza 99,5%). Em seguida foi feita a titulação com KOH 0,1 N, usando fenolftaleína como indicador do ponto de viragem. Foi feito também o mesmo procedimento para uma amostra em branco sob as mesmas condições. O Índice de Acidez (IA), em mg de KOH/g de amostra, foi calculado pela Equação 4.1:

$$IA = \frac{(V_a - V_b) \cdot N \cdot 56,1}{m_a} \quad (4.1)$$

Onde:

V_a – volume de KOH usado na titulação da amostra, mL;

V_b – volume de KOH usado na titulação do branco, mL;

N – normalidade da solução de KOH;

m_a – massa da amostra, g.

4.2.3 Índice de Saponificação

Índice de saponificação é a quantidade de álcali necessária para saponificar uma quantidade definida da amostra. Ele é expresso em número de miligramas de KOH requerido para saponificar 1,0 g de amostra da gordura. O

Índice de saponificação foi determinado segundo o método oficial AOCS Cd 3-25 (AOCS, 2001), que é aplicável a todas as gorduras e óleos.

São pesados aproximadamente 2g da amostra e colocados em um erlenmeyer de 250 mL e em cada um dos dois foram adicionados 25 mL da solução alcoólica de Hidróxido de Potássio a 4%. Em seguida, os dois erlenmeyers foram aquecidos à temperatura de ebulição, sob refluxo, usando uma manta aquecedora (QUIMIS, Q-308. 26). Após uma hora, titulou-se a mistura com HCl 0,5 N usando-se fenolftaleína como solução indicadora. O mesmo procedimento adotou-se para uma amostra em branco sob as mesmas condições. O Índice de Saponificação (IS), em mg de KOH/g de amostra, foi calculado pela Equação 4.2:

$$IS = \frac{(V_b - V_a) \cdot N \cdot 56,1}{m_a} \quad (4.2)$$

Onde:

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

V_a – volume de ácido clorídrico gasto na titulação da amostra (mL);

N – normalidade da solução do ácido clorídrico;

m_a – massa da amostra (g).

4.2.4 Viscosidade Cinemática

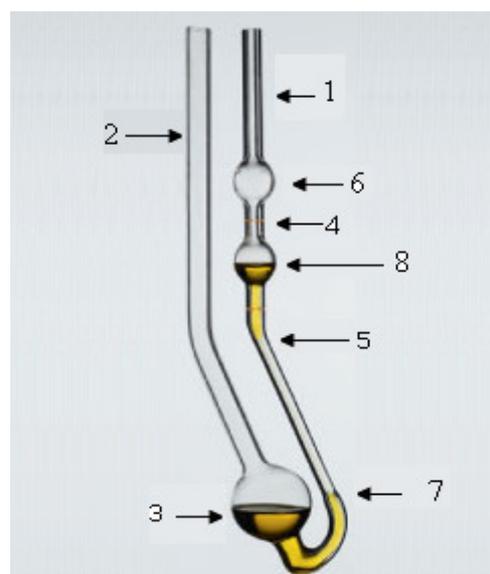
A viscosidade é a medida da resistência de um fluido à deformação causada por uma tensão cisalhante. A viscosidade aumenta com o comprimento das cadeias dos ácidos graxos dos triglicerídios e diminui quando aumenta a insaturação, é portanto função das dimensões da molécula e de sua orientação ou seja aumenta com a hidrogenação. Foi utilizado neste trabalho Unidade de Viscosimetria (Figura 4.2) constituída dos seguintes elementos: Unidade de medida de viscosidade AVS 350 com sensor AVS/SHT Banho de

termostático CT 53 HT/ Termostato CT 52 e Capilares tipo Cannon-Fenske-Routine que corresponde às técnicas de medição das Normas ISO 3105, ASTM 446 e ASTM D 2515.

Inicialmente o banho era preparado e ajustada a temperatura de leitura para a viscosidade (40°C). Em seguida o óleo era introduzido no viscosímetro composto de 2 partes do tubo, um tubo com capilar (1) e um tubo de ventilação (2), um reservatório (3), uma marca superior de medida M1 (4), uma marca inferior de medida M2 (5), uma bola de entrada (6), um capilar (7) e uma bola de medição (8).



(a)



(b)

FONTE: TEIXEIRA , 2008

Figura 4.2. Unidade de Viscosimetria tubo com capilar tipo Cannon-Fenske. (a) Unidade de medida de viscosidade. (b) Capilar tipo Cannon-Fenske

A escolha do capilar foi feita de maneira que a incerteza referente à correção da energia cinemática não ultrapassasse o valor estabelecido para a medição do tempo. Em seguida, o viscosímetro com o óleo foi colocado em repouso no banho até que houvesse um equilíbrio térmico entre eles. Daí iniciava-se a leitura das viscosidades onde o aparelho fornecia o tempo em segundos em que o líquido escorria da marca superior para inferior ,conforme Figura 4.2.b.

A viscosidade foi calculada pela Equação 4.3.

$$v = K(t - e) \quad (4.3)$$

Onde:

v – viscosidade cinemática (mm^2/s);

K – constante característica do viscosímetro;

t – tempo de escoamento da amostra, s

e – correção da energia cinética para o valor de T .

4.2.5. Metodologia para Análise do Glicerol

Durante o andamento das reações apresentadas nos gráficos de 5.17 à 5.23 do tópico 5.5, foram retirados através da abertura superior do reator, uma alíquota de 2mL da mistura reacional, utilizando-se uma seringa, nos tempos de 2, 5, 10, 20, 30 e 40 minutos. Este volume foi colocado em um frasco pequeno que continha 3 gotas de Ácido Clorídrico a 37% para reagir estequiometricamente e inibir a continuidade da reação. Esse procedimento foi adotado para a construção das curvas cinéticas referentes a cada reação.

Para acompanhamento da reação de transesterificação, foi realizada uma seqüência de análises com base na metodologia **AOCS Official Method Ca 14-56**. Esta metodologia determina glicerol total, livre e combinado em óleos e gorduras. O glicerol total é determinado após saponificação da amostra, o glicerol livre é conseguido diretamente na amostra e o glicerol combinado por diferença.

Neste trabalho foi determinado apenas o glicerol livre presente em cada tempo reacional.

Os passos abaixo descrevem a maneira como a determinação foi feita:

1 – O volume de 2mL da amostra foi pesado dentro de um balão volumétrico de 250mL contendo 22,5mL de Clorofórmio. Em seguida foram adicionados 125mL de água destilada, agitando o balão vigorosamente por 60 segundos.

2 – O balão foi aferido com água destilada e agitado por inversão, até causar a separação da camada aquosa e da camada de clorofórmio. Este foi deixado em repouso até completa separação das fases.

3 – Foram pipetados 50mL da fase aquosa e transferidos para um erlenmeyer de 400 mL contendo 50 mL de ácido periódico. A mistura foi agitada para efetuar a completa mistura e estocada em ambiente escuro com o erlenmeyer tampado com um vidro de relógio, por um período de 30 minutos.

4 - Após 30 minutos, foram adicionados 20 mL de solução de Iodeto de Potássio 0,1N, e misturados suavemente para promover a homogeneização, e ficando em repouso, no escuro, por 2 minutos antes da titulação.

5 – Foram acrescentados 80mL de água destilada perfazendo um total de 200mL no erlenmeyer e titulou-se com solução padrão de Tiossulfato de Sódio 0,1N até que a coloração marrom começasse a desaparecer, ou seja, até que todo o iodo libertado na reação fosse praticamente consumido. Foram adicionados 2 mL de solução indicadora de amido percebendo o surgimento de uma coloração azul. A titulação foi reiniciada e assim permaneceu até que a coloração azul desaparecesse. Anotou-se o volume de Tiossulfato de Sódio gasto na titulação (V_a)

6- Foi realizado também uma análise de forma semelhante sem a amostra, o branco, tomando-se o volume de Tiossulfato de Sódio gasto na titulação (V_b).

7 – O teor de glicerol foi calculado pela equação 4.4:

$$GL (\%) = \frac{(V_b - V_a) \cdot N \cdot 2,302}{W} \quad (4.4)$$

Onde:

V_a – volume de titulante gasto na amostra, mL;

V_b – volume de titulante gasto no branco, mL;

N – normalidade da solução de tiossulfato de sódio;

W – Peso da amostra representada pela alíquota(mL)

4.2.6. Medição do Ponto de Fulgor do biodiesel

O ponto de fulgor é a menor temperatura na qual o combustível, ao ser aquecido pela aplicação de uma chama sob condições controladas, gera uma quantidade de vapores que se inflamam. O ponto de fulgor deve ser mantido acima do limite estabelecido pela Resolução ANP N^o 7 de Março de 2008, pois é um fator de grande importância relacionado à inflamabilidade do produto, trata-se de dado importante para classificação dos produtos combustíveis, em especial no que tange à segurança e aos riscos de transporte, armazenamento e manuseio. O ponto de fulgor do biodiesel foi medido através do medidor de ponto de fulgor Pensky Martens closed Cup Test Unit. (Figura 4.3) operando de acordo com o método padrão, ASTM D56 (ASTM D56, 2001). As amostras foram analisadas em triplicata.



Figura 4.3. Medidor de ponto de fulgor Pensky Martens closed Cup Test Unit

4.2.7. Caracterização do biodiesel por cromatografia gasosa (CG/MS)

Para a obtenção dos perfis cromatográficos dos ésteres metílicos foi utilizado um cromatógrafo do tipo SHIMADZU QP5050 do Laboratório de cromatografia da AGROPALMA (Belém/PA), também acoplado a um espectrômetro de massa. As dimensões da coluna capilar OV-5 foram: 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 µm de espessura de filme. O cálculo dos teores de cada substância foi determinado correlacionado as áreas relativas de cada pico característico com a área total de picos do cromatograma, segundo a Equação 4.5.

$$X(\%) = \frac{\text{Área de Pico}_{\text{Substância}}}{\text{Área Total}} \quad (4.5)$$

4.2.8. Planejamento experimental

Os níveis assumidos nas variáveis em estudo (Tabela 4.1), foram fundamentados com base em dados na literatura (CHONGKHONG *et al.*2007), no presente trabalho priorizou-se o estudo das variáveis que mais influenciam no processo I, a fração catalisador, a razão álcool/ óleo e o tempo do processo.

A massa do óleo residual, a temperatura usada em cada experimento, foram mantidas constantes, respectivamente 250g e 27°C respectivamente foram mantidas constantes.

Tabela.4.1 Níveis assumidos pelas variáveis no planejamento fatorial

Variáveis	Nível (-1,68)	Nível (-1)	PC (0)	Nível (1)	Nível (1,68)
Razão molar Óleo / MeOH	1:4,64	1:6	1:8	1:10	1:11,36
Teor de KOH (%)	0,66	1	1,5	2	2,34
Tempo de Reação (min.)	16,6	20	25	30	33,4

4.2.9. Aparato para a Transesterificação do Óleo Residual de Fritura

Na transesterificação do óleo de fritura utilizou-se um banho ultrassônico de frequência 25kHz e potência de 60w, um sistema com suporte fixo em um reator de vidro de 300ml com orifício superior para retirada de alíquotas (Figura 4.4), à água do banho ultrassônico foi acrescentado detergente doméstico na proporção de 0,2 % v/v para diminuir a tensão superficial e facilitar a propagação de ondas (KELKAR *et al.*, 2007). As reações do planejamento fatorial apresentado na Tabela 4.1 foram conduzidas em temperatura ambiente (27 °C), no entanto o sistema de aquecimento foi adaptado com a finalidade de estudar-se a conversão sob a temperatura de 50 °C comparando-se as duas formas de homogeneizar o meio reacional, ou seja, via ultrassom e temperatura ambiente e via agitação magnética à temperatura de 50° C (Figura 4.5).

A posição do reator de vidro foi ajustada na extremidade próxima a saída do líquido do banho, pois durante a execução dos experimentos, constatou-se essa área como sendo a área de maior intensidade de emissão de ondas ultrassônicas.



Figura 4.4. Sistema para transesterificação ultrassônica

Como efeito comparativo foram realizadas reações no sistema na Figura 4.5, composto de um reator de vidro de 300ml, com orifício para retirada

de alíquota na parte superior, agitador magnético sobre uma frequência de 1800 rpm e sistema de aquecimento. As reações conduzidas nesse sistema sobre temperatura de 50° C foram comparadas com reações realizadas no sistema utilizando ultrassom à temperatura ambiente. Esse estudo comparativo é apresentado no subtópico 5.5.



Figura 4.5. Sistema para transesterificação por turbulência via agitação magnética

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Composição química do óleo residual de fritura

Ó óleo residual de fritura foi submetido a uma metanólise em meio alcalino e os ésteres obtidos foram analisados por cromatografia gasosa. A Tabela 5.1 apresenta o teor de ácidos graxos presentes no óleo. Os valores obtidos da composição química, em termos de ácidos graxos do óleo residual de fritura utilizado nesse trabalho.

Tabela.5.1 Composição química do óleo residual de fritura

Acido graxo	Símbolo	*óleo de soja refinado	óleo de fritura
Láurico	C 12:0	-	0,01
Palmítico	C 16:0	11,14	12,12
Palmitoleico	C 16:1	-	0,5
Esteárico	C 18:0	4,4	2,93
Oléico	C 18:1	20,8	21,54
Linoléico	C 18:2	53,8	55,97
Linolênico	C 18:3	9,3	0,233

*Fonte: AKOH et al. (2007) & PINTO et al. (2005).

Apesar do óleo coletado ser, na verdade, uma mistura de óleos residuais coletados nos processos culinários das empresas AMASA e AGROPALMA pode-se constatar, que majoritariamente, o óleo residual é composto por óleo de soja, pois o ácido graxo de maior concentração no óleo residual, o ácido linoléico, é o maior constituinte do mesmo.

5.1.1. Características do óleo residual de fritura

A Tabela 5.2 mostra os valores observados para índice de acidez, índice de saponificação e viscosidade cinemática, que para ambas as coletas aproximam-se de valores observados em óleos refinados, fato esse, que deve-se aos elevados padrões de qualidade das empresas de fontes de coleta, empresas essas que obedecem normas ISO 9001.

Tabela.5.2. Características de óleos residuais e óleo de soja refinada

Parâmetros	Óleo coletado na AMAZA	Óleo coletado na AGROPALMA	Óleo de soja refinado ¹
Índice de Acidez (mgKOH/g)	0,62	0,55	0,34 ¹
Índice de Saponificação (mgKOH/g)	190	198	-
Viscosidade cinemática (mm ² /s)	38,06	30,55	39,14 ¹

Fonte: BRANDÃO et al. (2006)¹

A importância de características tão próximas de às comuns ao óleo de soja refinado, fazem desse rejeitos , matérias primas de excelente qualidade na produção de biodiesel, devido a mínima necessidade de tratamento da matéria prima, o que minimiza custos e possibilita características desejáveis, como viscosidade, índice de acidez, que normalmente não podem ser otimizadas no processo.

5.2. Planejamento Fatorial para Produção de Biodiesel Metílico de Óleo Residual de Fritura (BMORF)

O Biodiesel Metílico de Óleo Residual de Fritura (BMORF) teve como matriz do Planejamento Experimental o fatorial 2³ com quatro pontos centrais e seis pontos axiais, totalizando em 18 experimentos. As variáveis independentes utilizadas para os níveis -1 e +1 foram a razão óleo / metanol de 1:6 e 1:10, o teor de KOH 1 e 2 % (m/m) e o tempo de reação variando entre 20 e 30 minutos. Ainda como variáveis dependentes obtiveram: o rendimento em massa de biodiesel e o teor de ésteres.. Os rendimentos obtidos estão apresentados na Tabela 5.3. Conforme se observa, o teor de ésteres e o rendimento das 18 reações foi muito próximo de 99 %,confirmando a validação do planejamento fatorial do BMORF.

5.2.1. Efeitos para o Rendimento em Massa e Teor de Ésteres

Tabela 5.3. Matriz de planejamento fatorial 2^3 para BMORF

Variáveis codificadas			Variáveis independentes			Variáveis dependentes	
X ₁	X ₂	X ₃	RM	TC	T	RB(%)	TE(%)
-1	-1	-1	1:6	1	20	98,6	95,8
-1	-1	+1	1:6	1	30	98,8	96,1
-1	+1	-1	1:6	2	20	91,2	93,2
-1	+1	+1	1:6	2	30	89,8	96,2
+1	-1	-1	1:10	1	20	98,3	93,5
+1	-1	+1	1:10	1	30	98,5	97,7
+1	+1	-1	1:10	2	20	90,5	91,5
+1	+1	+1	1:10	2	30	88,7	97,8
-1,68	0	0	1:4,64	1,5	25	91,3	80,3
+1,68	0	0	1:11,36	1,5	25	92,2	98,8
0	-1,68	0	1:8	0,66	25	98,9	97,7
0	+1,68	0	1:8	2,34	25	90,1	98,8
0	0	-1,68	1:8	1,5	16,6	92,2	85,0
0	0	+1,68	1:8	1,5	33,4	93,1	98,5
0	0	0	1:8	1,5	25	92,5	96,7
0	0	0	1:8	1,5	25	90,8	98,1
0	0	0	1:8	1,5	25	90,6	96,6
0	0	0	1:8	1,5	25	89,8	95,3

Onde: RM (razão de óleo/ metanol), TC (teor de KOH), T (tempo de reação)

RB (rendimento de biodiesel em massa), TE (teor de ésteres metílicos)

5.2.2. Efeito dos Fatores para o rendimento em massa

Na tabela 5.4 são apresentados os efeitos principais analisados, interações e erro padrão calculados em função do rendimento em massa para o BMORF onde os fatores lineares estão associados à letra L e os termos quadráticos com a letra Q.

Tabela. 5.4. Efeitos dos Fatores para o Rendimento em Massa

Fatores	R ²	EP	t _{cal}	Valor p	Lim. conf -95%	Lim conf 95%
Média	90,8646	0,7822	116,1659	0,0000	89,0609	92,6684
Efeitos Principais						
x ₁ : MeOH(L)	-0,0651	0,4242	-0,1534	0,8818	-1,0432	0,9131
x ₁ :MeOH(Q)	0,5543	0,4412	1,2563	0,2444	-0,4631	1,5717
x ₂ :KOH(L)	-3,5753	0,4242	-8,4287	0,0000	-4,5534	-2,5971
x ₂ :KOH(Q)	1,5286	0,4412	3,4647	0,0085	0,51122	2,5461
x ₃ : tempo(L)	-0,0943	0,4242	-0,2225	0,8294	-1,0725	0,8838
x ₃ :tempo(Q)	0,8731	0,4412	1,9791	0,0832	-0,1442	1,8906
Interações						
x ₁ x ₂	-0,1500	0,5539	-0,2708	0,7934	-1,4274	1,12746
x ₁ x ₃	-0,0500	0,5539	-0,0903	0,9303	-1,3274	1,22746
x ₂ x ₃	-0,4500	0,5539	-0,8123	0,4401	-1,7274	0,82746

Ao nível de significância de 95%, os valores de “p” indicam que os fatores x₁, x₂ e x₃ são estatisticamente significativos tanto linear como na forma quadrática enquanto que as interações x₁x₂, x₁x₃, x₂x₃ também são estatisticamente significativos pois também são menores que o valor limite 0,05 estabelecido como intervalo de confiança.

No gráfico de Pareto as variáveis que apresentaram valores positivos indicam que o aumento de seus níveis proporciona um maior rendimento em massa, e os valores negativos de forma inversa, as alturas das barras fornecem os resultados dos efeitos das variáveis e estão dispostas de modo decrescente conforme a Figura 5.1. a significância dos resultados, com 95 % de confiança, representado pela linha tracejada vermelha, no intervalo de confiança de 0,05.

Observando o gráfico da Figura 5.1, é possível afirmar, a partir do modelo linear e quadrático, que as variáveis teor de KOH (TC) é a que mais influencia no processo de produção de BMORF para o rendimento em massa de biodiesel. Entretanto, essa influencia ocorre de forma negativa, isto porque o rendimento da reação diminui devido o consumo do catalisador na formação de sais de ácidos graxos obtidos da reação secundária de saponificação dos ácidos graxos livres e a dificuldade de separação das fases biodiesel/glicerina e a perda de massa durante a purificação.

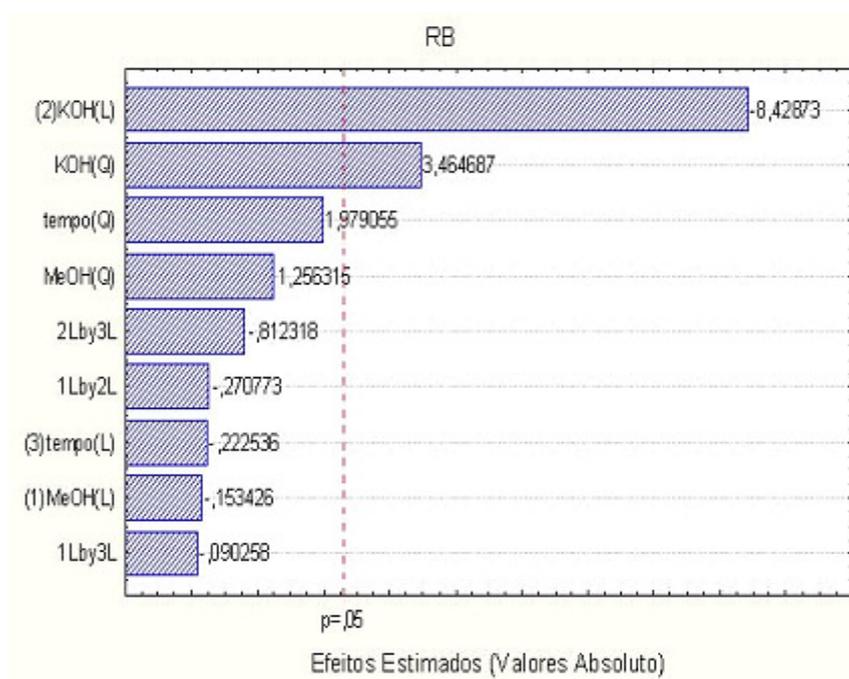


Figura 5.1. Gráfico de Pareto para o rendimento em massa de BMORF

5.2.3. Análise de Resíduos

A Figura 5.2 apresenta a distribuição dos resíduos (valores previstos pelo modelo versus valores observados). De acordo com esse gráfico, verifica-se que os valores calculados em média estão próximos da reta vermelha e os desvios entre eles estão distribuídos normalmente, observando-se uma boa correlação entre os valores preditos e observados com coeficiente de correlação de $R^2 = 91,65$

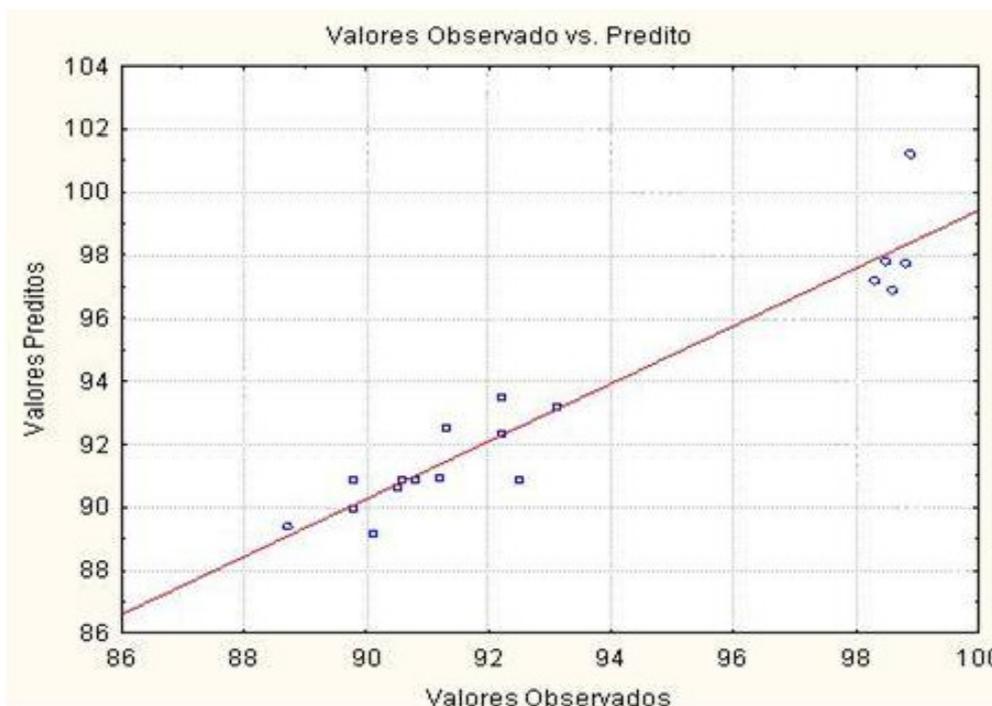


Figura. 5.2. Distribuição de resíduos: valores previstos versus valores observados no experimento para o rendimento em massa do BMORF

5.2.4. Metodologia de Superfície de Resposta

A equação da variável rendimento em massa de biodiesel (RB), referente à y_i , é obtida em função dos coeficientes de regressão e ajustada aos dados experimentais, demonstrando quais das variáveis estudadas afetam o rendimento. Abaixo seguem as funções polinomiais para o modelo, e os coeficientes negativos obtidos explicam a redução do percentual de rendimento em função das variáveis TC (teor de KOH), T (tempo reacional) e RM (razão óleo/metanol).

- O rendimento em massa em função de TC e RM equação 5.1:

$$\mathbf{RB} = 137,23 - 1,899\mathbf{TC} + 0,138\mathbf{TC}^2 - 19,79\mathbf{RM} + 6,11\mathbf{RM}^2 - 0,15.\mathbf{TC}.\mathbf{RM} - 0,005.\mathbf{TC} - 0,18.\mathbf{RM} - 14,5 \quad (5.1)$$

- O rendimento em massa em função de T e RM equação 5.2:

$$RB = 137,23 - 1,899RM + 0,138RM^2 - 1,455T + 0,0349T^2 - 0,15.RM - 0,005.RM.T - 0,18.T - 15,935 \quad (5.2)$$

- O rendimento em massa em função de T e TC equação 5.3:

$$RB = 137,23 - 19,79 TC + 6,11TC^2 - 1,455T + 0,035 T^2 - 0,15.TC - 0,005.T - 0,18.T^2.TC - 6,33 \quad (5.3)$$

a) Superfície de resposta e Curva de contorno em função de TC e RM

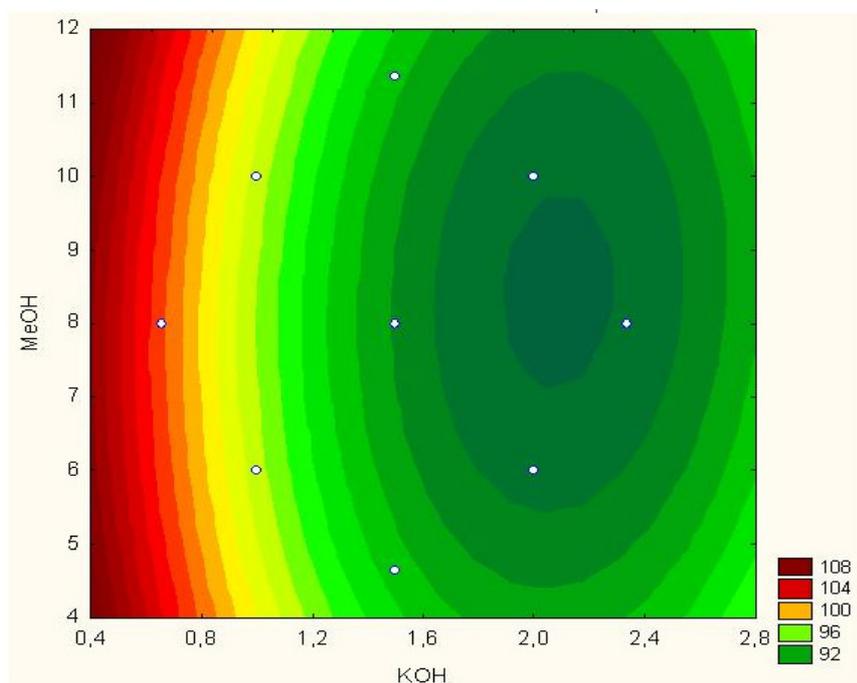


Figura 5.3. Superfície de resposta para o rendimento em massa de BMORF em função da razão óleo:metanol e teor de KOH

Na superfície (figura 5.3) e na curva de contorno (figura 5.4) observamos que as condições que maximizam o rendimento em massa do biodiesel encontram-se em regiões de valores inferiores a 1% de teor de KOH (TC) e uma proporção de óleo /metanol (RM) entre 1:6 e 1:8

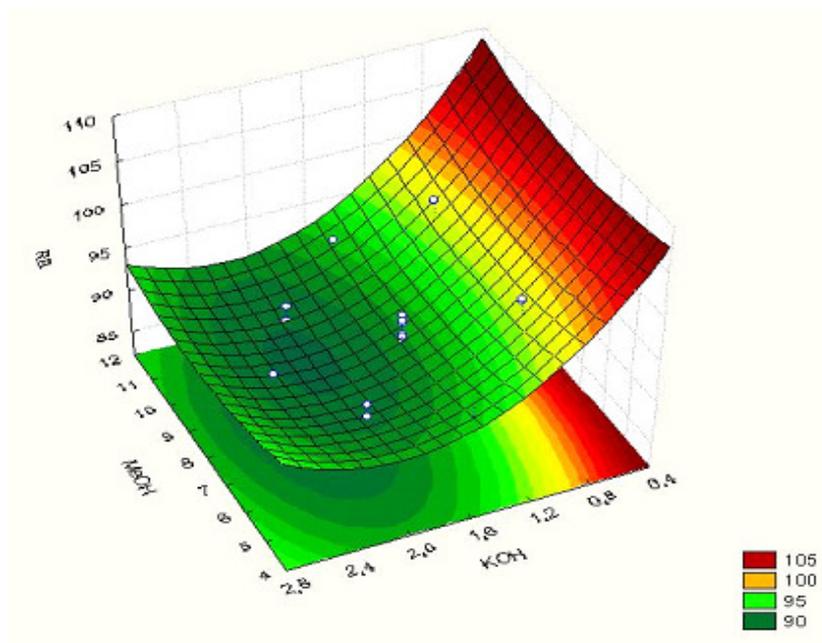


Figura 5.4. Curva de contorno para o rendimento em massa de BMORF em função da razão óleo: metanol e teor de KOH

b) Superfície de resposta e curva de contorno em função de T e RM

Na superfície resposta (figura 5.5) e na curva de contorno (figura 5.6) podemos observar que as interações da variável tempo de reação (T) e razão molar entre óleo/ metanol (RM) maximizam os rendimentos em massa de biodiesel produzida na faixa de tempo entre 20 e 25 minutos na proporção de óleo/ metanol entre 1:6 e 1:8.

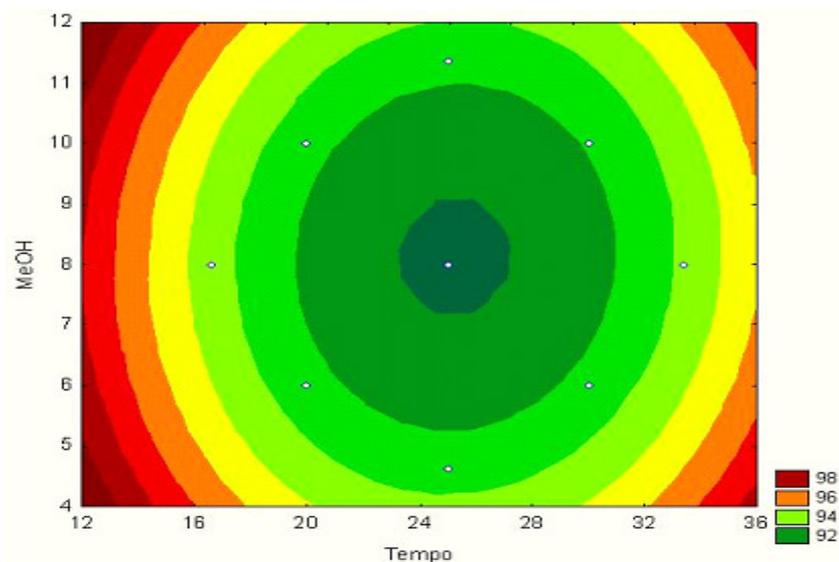


Figura 5.5. Superfície de resposta para o rendimento em massa de BMORF em função da razão óleo: metanol e tempo de reação

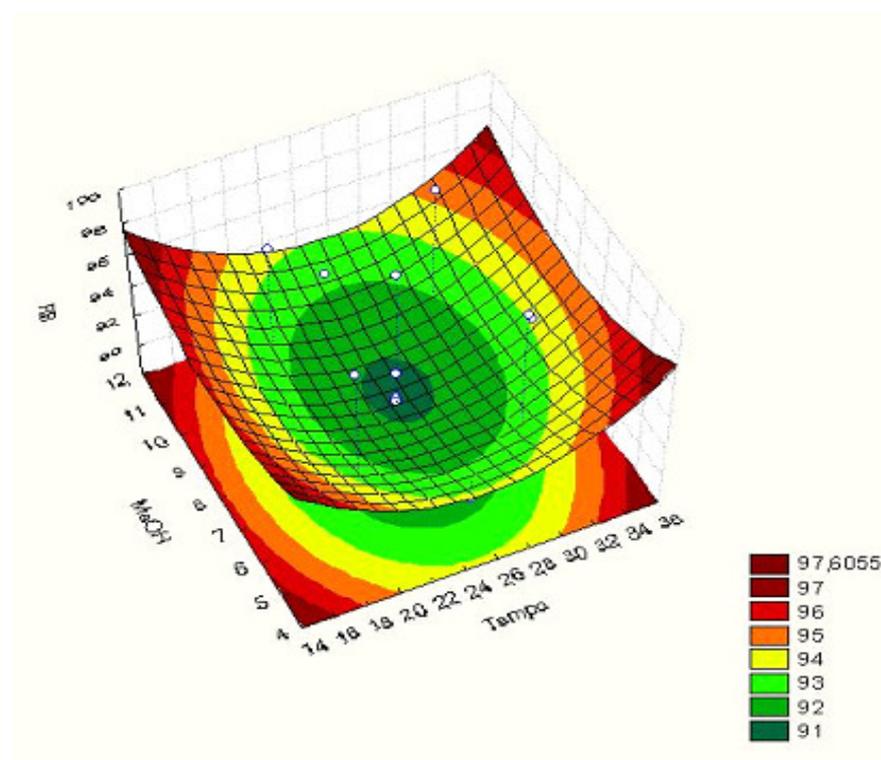


Figura 5.6. Curva de contorno para o rendimento em massa de BMORF em função da razão óleo: metanol e tempo de reação

c) Superfície e curva de contorno em função de T e TC

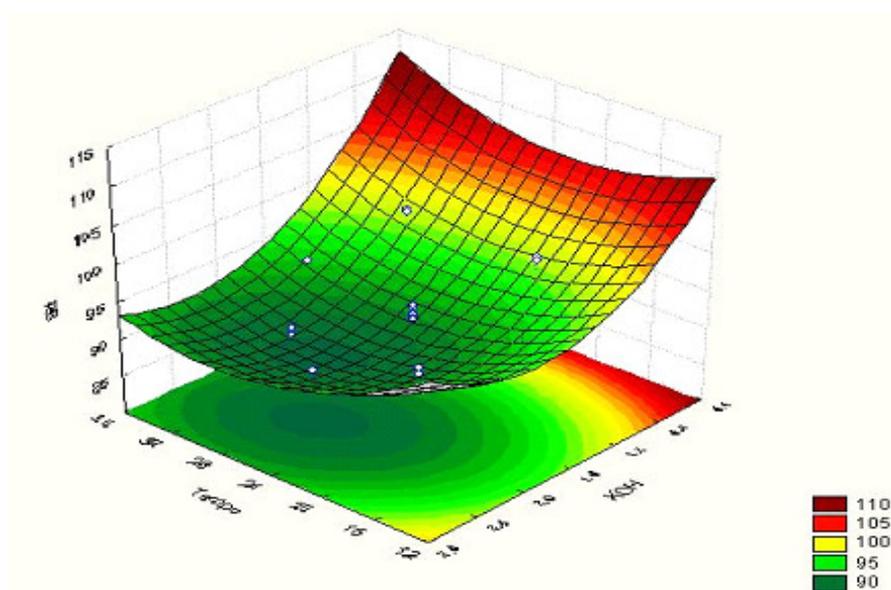


Figura 5.7. Curva de contorno para o rendimento em massa de BMORF em função do teor de KOH e tempo de reação

Na superfície resposta (figura 5.8) e na curva de curva de contorno (figura 5.7) podemos observar que as interações da variável tempo de reação(T) e o teor de KOH (TC) interagem positivamente quando o teor de KOH possui valores menores que 1% e o tempo alcança valores acima de 20 minutos.

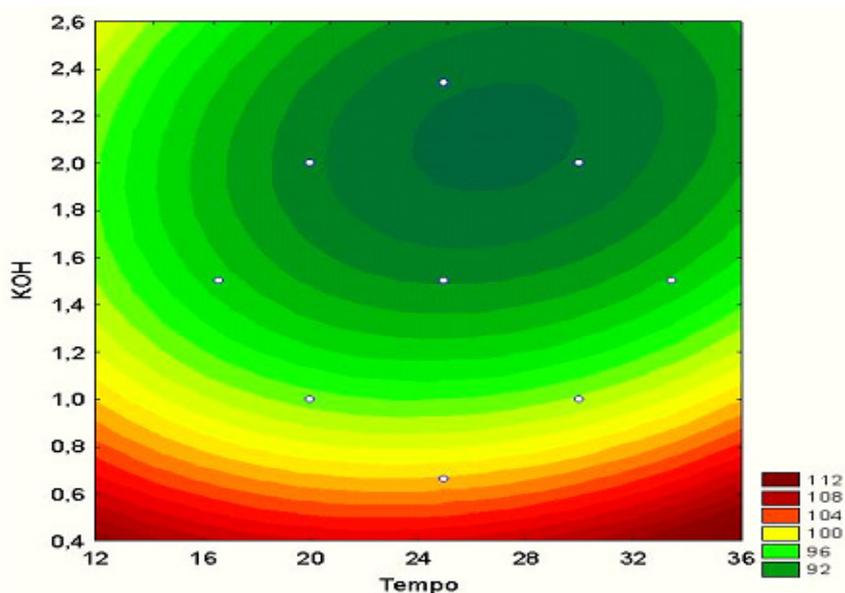


Figura 5.8. Superfície de resposta pra o rendimento em massa de BMORF em função do teor de KOH e tempo de reação

5.3.1.Efeito dos fatores para o Teor de Ésteres

Na tabela 5.4 estão os efeitos principais, interações e erro padrão calculados em função do teor de ésteres para o BMORF onde os fatores lineares estão associados à letra L e os termos quadráticos com a letra Q.

Tabela.5.5. Efeito dos fatores para o valor de Teor de Ésteres

Fatores	Coef	Erro padrão	t _{cal}	Valor p	-95% lim. conf	95% lim conf
Media	96,5618	2,1194	45,5600	0,0000	91,6744	101,4592
Efeitos Principais						
X ₁ : MeOH(L)	4,4383	2,2987	1,9307	0,0896	-0,0862	9,7391
X ₁ :MeOH(Q)	-4,0654	2,3909	-1,7003	0,1275	-9,5791	1,4482
X ₂ :KOH(L)	-0,3740	2,2987	-0,1627	0,8781	-5,6748	4,9268
X ₂ :KOH(Q)	2,0995	2,3909	0,8781	0,4054	-3,4141	7,6131
X ₃ : tempo(L)	5,3471	2,2987	2,3661	0,0484	0,0463	10,6479
X ₃ :tempo(Q)	-2,5064	2,3909	-1,0483	0,3251	-8,0201	3,0071
Interações						
X ₁ X ₂	0,1500	3,0021	0,0499	0,9614	-6,7727	7,0728
X ₁ X ₃	1,8000	3,0021	0,5995	0,5653	-5,1228	8,7228
X ₂ X ₃	1,2000	3,0021	0,3997	0,6998	-5,7227	8,1228

Ao nível de significância de 95% os valores de “p” indicam que os fatores x_1, x_2 e x_3 são estatisticamente significativos tanto linear como na forma quadrática enquanto que apenas a interação x_1x_2 é significativa pois é a única menor que 0,05 ,valor estabelecido como limite de confiança.

No gráfico de Pareto as variáveis que apresentaram valores positivos indicam que o aumento de seus níveis proporciona um maior teor de ésteres, e os valores negativos de forma inversa, as alturas das barras fornecem os resultados dos efeitos das variáveis e estão dispostas de modo decrescente conforme a Figura 5.9. a significância dos resultados, com 95 % de confiança, representado pela linha tracejada vermelha no intervalo de confiança de 0,05.

Observando o gráfico da Figura 5.9, é possível afirmar, a partir do modelo linear que a variável de maior influencia no teor ésteres é o tempo de reação, a influencia moderada dessa variável ocorre de forma positiva, pois

evidentemente um maior tempo de reação implica em maiores conversões de reagentes em produtos.

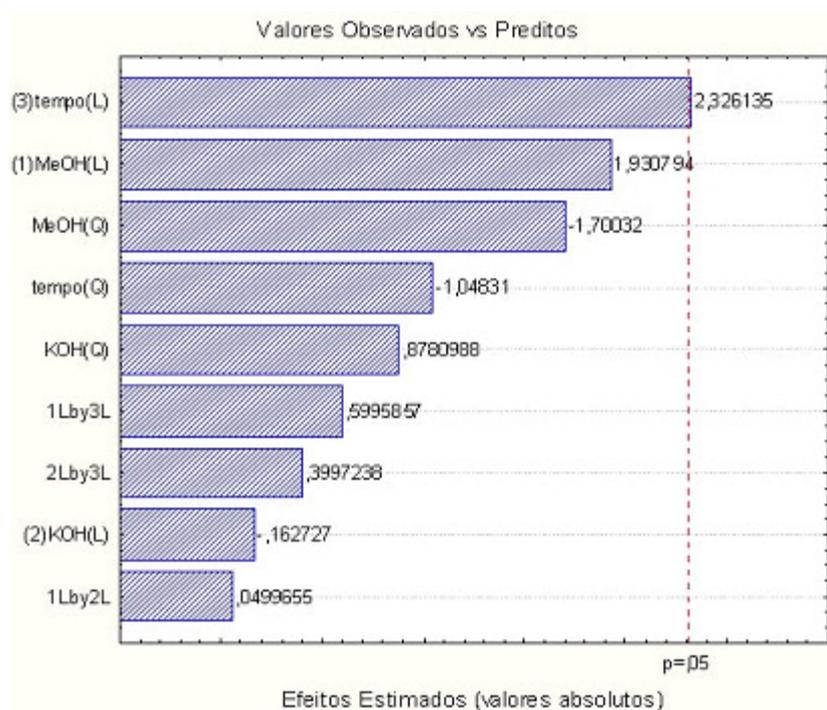


Figura 5.9. Gráfico de Pareto para o rendimento em teor de ésteres de BMORF

5.3.2. Análise de Resíduos

A Figura 5.10 apresenta a distribuição dos resíduos (valores previstos pelo modelo versus valores observados). De acordo com esse gráfico, verifica-se que os valores calculados encontram-se dispersos ao longo da reta vermelha que demonstram pouca correlação entre os valores preditos e observados com coeficiente de correlação de $R^2=69,34$

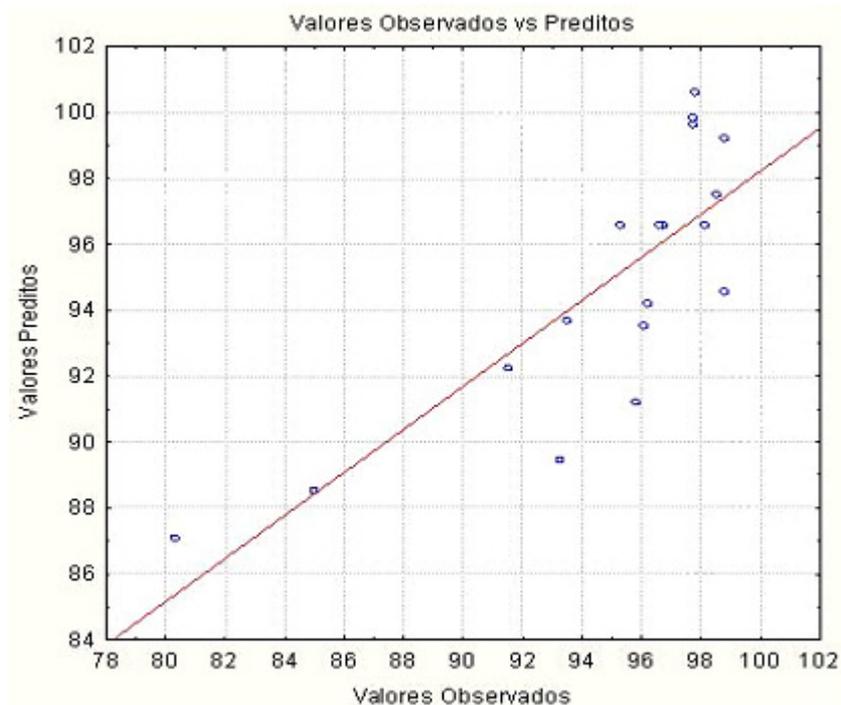


Figura. 5.10. Distribuição de resíduos: valores previstos pelo modelo versus valores observados no experimento para o rendimento em teor de ésteres do BMORF

5.3.3. Metodologia de Superfície de Resposta (MSR)

A equação para o teor de ésteres é obtida em função dos coeficientes de regressão e ajustada aos dados experimentais, demonstrando quais das variáveis estudadas afetam o rendimento. Abaixo seguem as funções polinomiais para o modelo, e os coeficientes negativos obtidos explicam a redução do percentual de rendimento.

- Teor de ésteres em função de TC e RM equação 5.4:

$$\text{TE} = 48,37 + 6,87\text{TC} + 0,508\text{TC}^2 - 19,57\text{RM} + 4,19\text{RM}^2 - 0,07.\text{TC}.\text{RM} - 0,089.\text{TC} - 0,24.\text{RM} - 17,69 \quad (5.4)$$

- Teor de ésteres em função de T e RM equação 5.5:

$$\text{TE} = 48,37 + 6,87\text{T} + 0,508\text{T}^2 + 1,96\text{RM} - 0,05\text{RM}^2 + 0,0749.\text{T} - 0,089.\text{T}.\text{RM} + 0,24.\text{RM} - 19,91 \quad (5.5)$$

- Teor de ésteres em função de T e TC equação 5.6:

$$TE = 48,37 - 19,57T + 4,19T^2 + 1,96TC - 0,05TC^2 + 0,07.T - 0,089.TC + 0,24.T.TC - 22,59 \quad (5.6)$$

- a) Superfície e curva de contorno em função de TC e RM

Na superfície e na curva de contorno se pode observar que as condições que maximizam o rendimento em teor de ésteres metílicos encontram se em regiões de valores inferiores a 1% de teor de KOH (TC) e uma proporção de óleo /metanol (RM) entre 1:6 e 1:8.

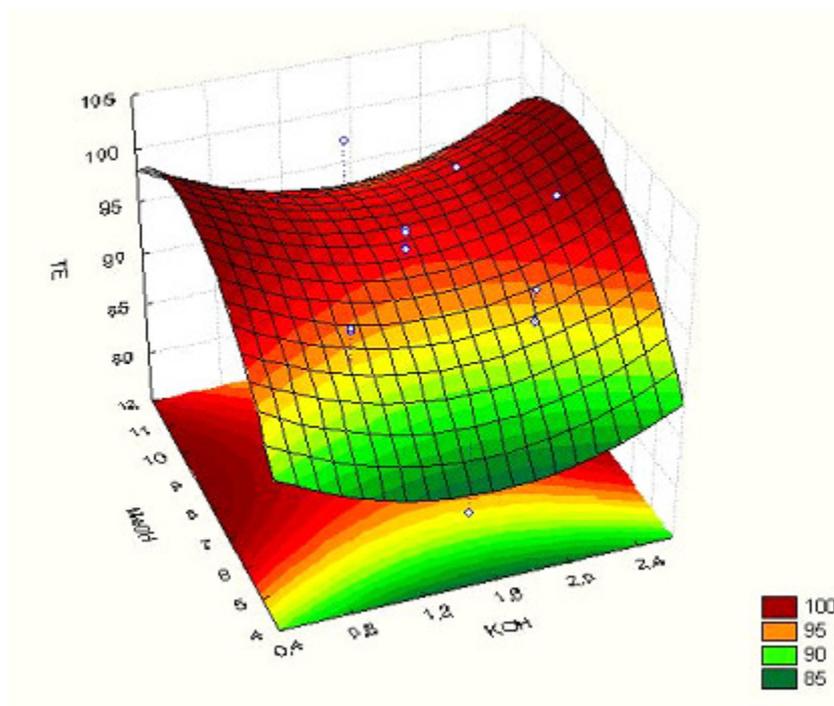


Figura .5.11. Curva de contorno para o rendimento em teor de ésteres para BMORF em função da razão óleo:metanol e teor de KOH

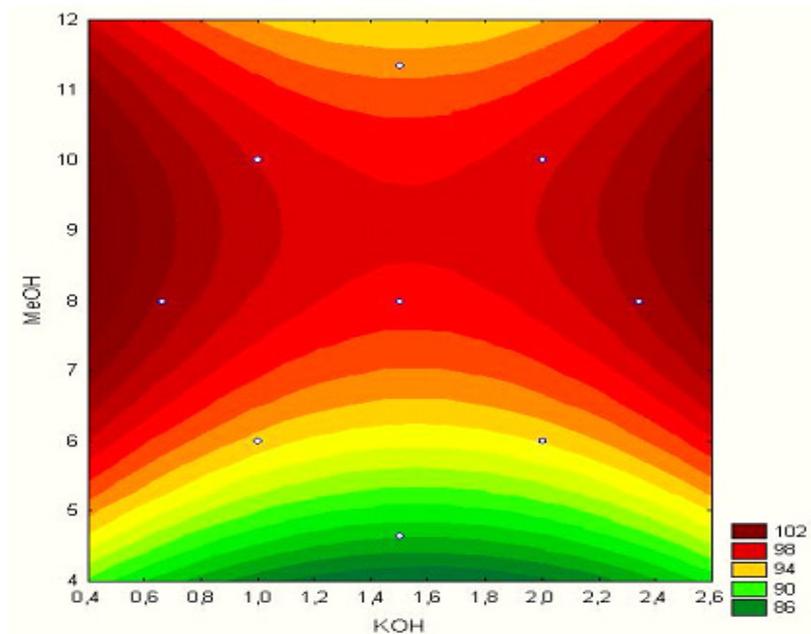


Figura .5.12. Superfície de resposta para o rendimento em teor de ésteres para BMORF em função da razão óleo :metanol e teor de KOH

b) Superfície e curva de contorno em função de T e RM

Na superfície de resposta (figura 5.14) e na curva de curva de contorno (figura 5.13) se pode observar que as interações da variável tempo de reação (T) e razão molar entre óleo/ metanol (RM) maximizam os rendimentos em teor de ésteres metílicos produzida encontra-se na faixa de tempo entre 20 e 25 minutos na proporção de óleo/ metanol entre 1:6 e 1:8.

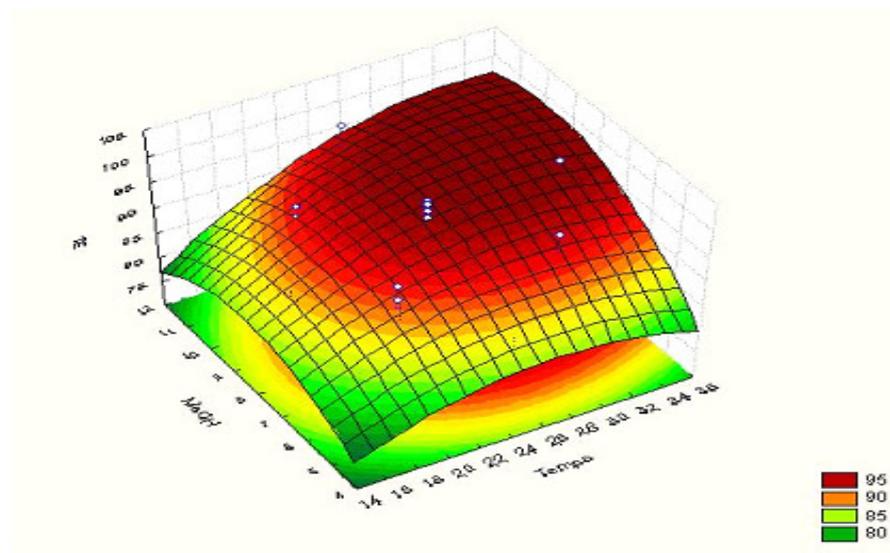


Figura .5.13. Curva de contorno para o rendimento em teor de ésteres para BMORF em função da razão óleo :metanol e tempo de reação

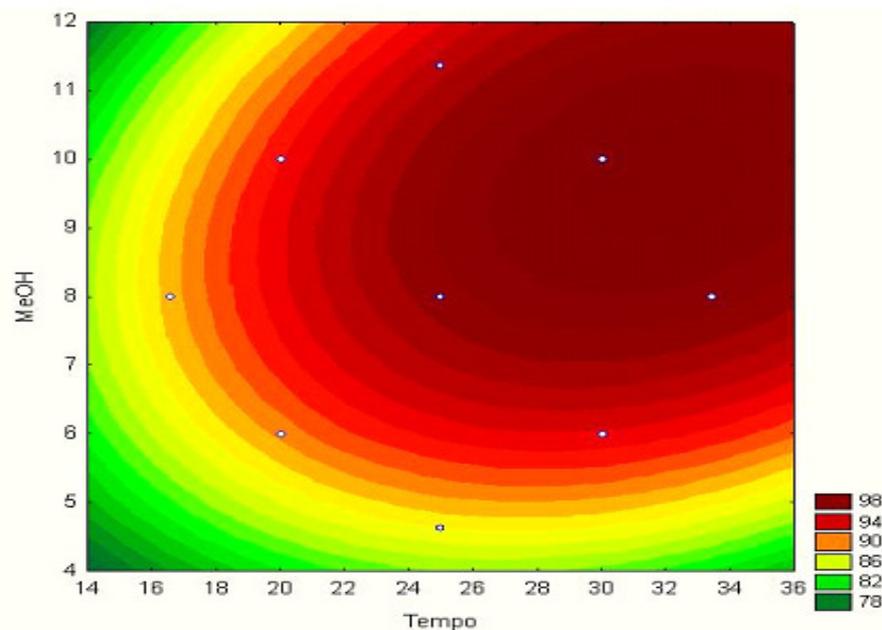


Figura .5.14. Superfície de resposta para o rendimento em teor de ésteres para BMORF em função da razão óleo :metanol e tempo de reação.

c) Superfície e curva de contorno em função de T e TC

Na superfície de resposta (figura 5.16) e na curva de curva de contorno (figura 5.15) se pode observar que as interações da variável tempo de reação (T) e o teor de KOH (TC) interagem positivamente quando o teor de KOH possui valores menores que 1% e o tempo alcança valores acima de 20 minutos.

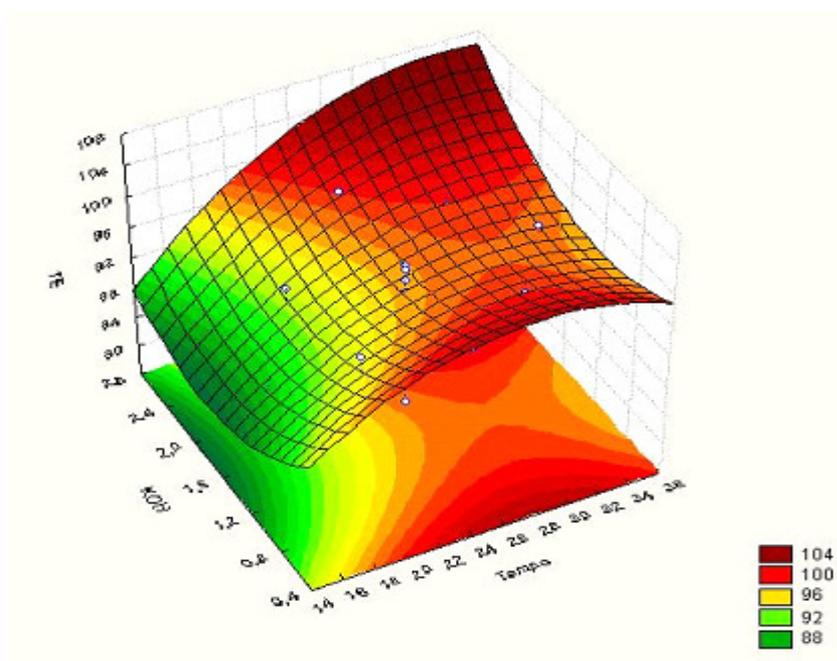


Figura .5.15. Curva de contorno para o rendimento em teor de ésteres para BMORF em função do teor de KOH e tempo de reação

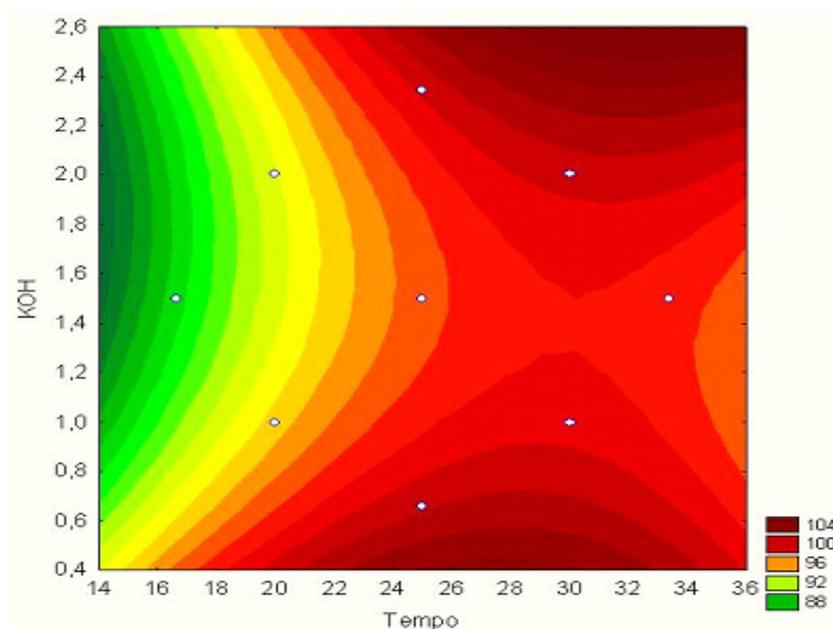


Figura 5.16. Superfície de resposta para o rendimento em teor de ésteres para BMORF em função do teor de KOH e tempo de reação

5.4. Propriedades Termofísicas, glicerol livre, e glicerol total do BMORF

Na Tabela 5.6. observa-se os resultados para a viscosidade, índice de acidez, massa específica, glicerol livre, glicerol total e ponto de fulgor para o biodiesel produzido em triplicata.

Tabela 5.6. Viscosidade, índice de acidez, glicerol livre, glicerol total e ponto de fulgor de BMORF

Parâmetros	Unidades	Valores	Limites (ANP)
Índice de Acidez	mg KOH/g	0,3	0,5 (Maximo)
Viscosidade cinemática	mm ² /s	3,75	3,0 – 6,0
Ponto de fulgor*	°C	140	100 (mínimo)
Massa específica	kg/m ³	860	850 – 950
Glicerol livre	% massa	0,0009	0,02
Glicerol total	% massa	0,22	0,25

*para Silveira et al (2008) o ponto de fulgor acima do mínimo exigido (100° C) serve como medida indireta da eficiência da separação do álcool utilizado no processo.

5.5. Comparação entre a via ultrassom e o sistema convencional por turbulência

Os resultados da otimização do processo de produção de BMORF (Biodiesel Metílico de Óleo Residual de Fritura) via ultra-som expostos no tópico 5.3, serviram como parâmetro para comparação entre o sistema convencional feito por turbulência no meio reacional e o sistema assistido por ultra-som, foram avaliadas as conversões realizadas no sistema via ultra-som em temperatura ambiente com concentrações de catalisador de 0,5%, 0,66% e 1% onde as razões de óleo/metanol usadas foram 1:4,64 , 1:6 e 1:8.

No sistema convencional por agitação magnética (turbulência) foram mantidas as mesmas condições realizadas no sistema com uso de ultra-som exceto a temperatura, que com o auxílio de um banho termostático temperatura do meio reacional foi mantida em 50°C

O tempo de reação foi de 40 minutos onde foram coletadas amostras do meio reacional de acordo com a metodologia de análise *AOCS Official Method Ca 14-56*.

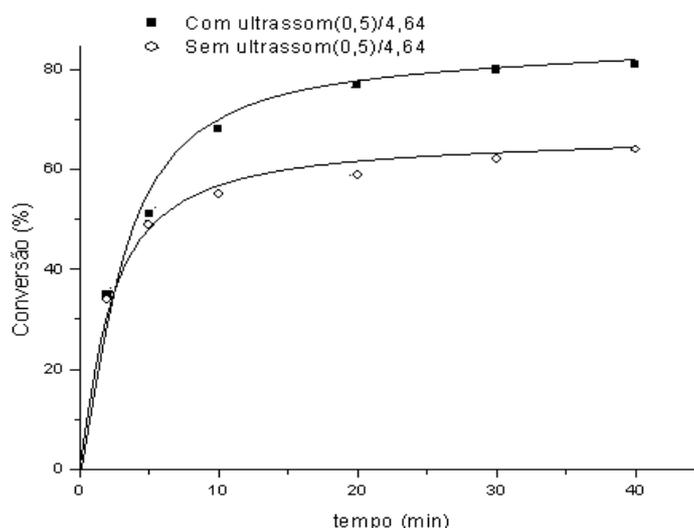


Figura. 5.17. Avaliação da transesterificação com 0,5% de TC e 1:4,64 de RM

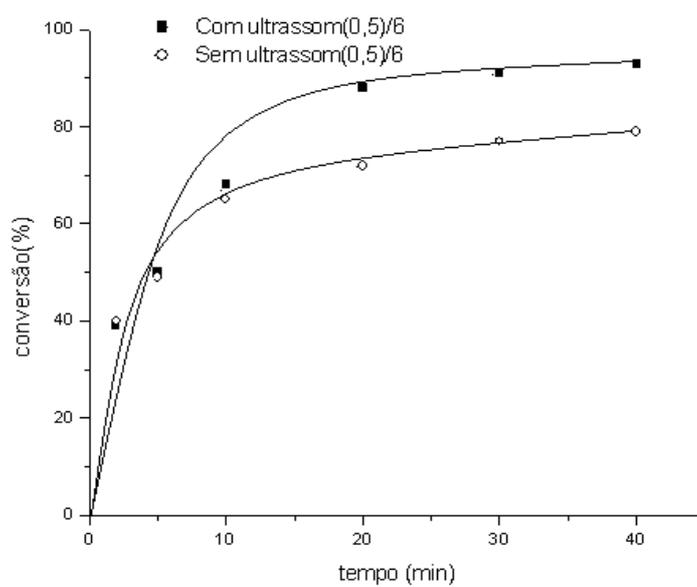


Figura. 5.18. Avaliação da transesterificação com 0,5% de TC e 1:6 de RM

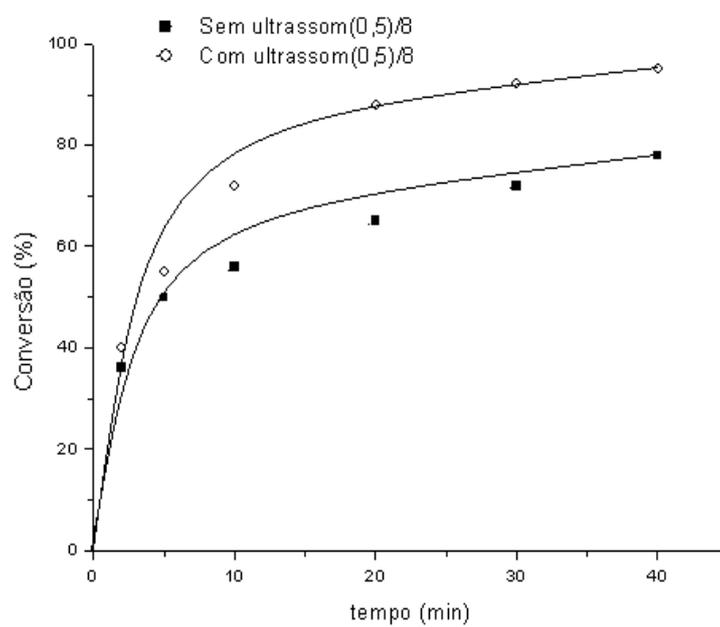


Figura. 5.19. Avaliação da transesterificação com 0,5% de TC e 1:8 de RM

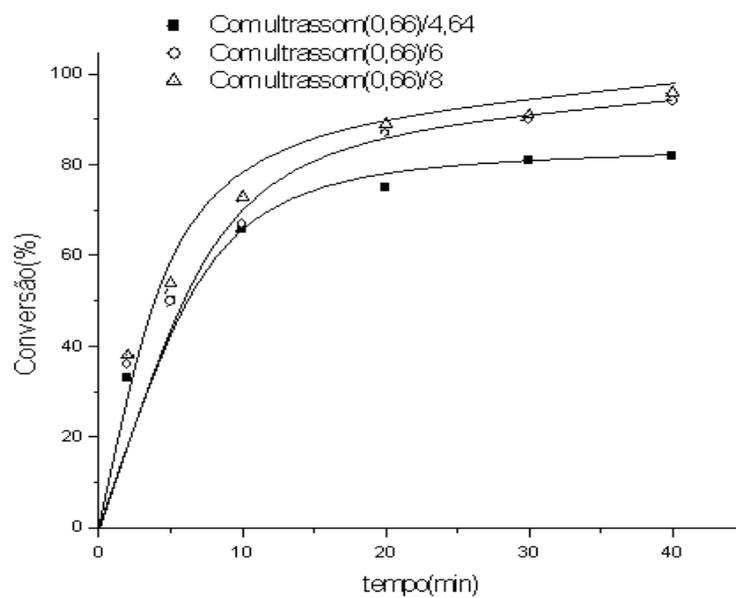


Figura. 5.20. Avaliação da transesterificação 0,66 de TC e diferentes valores para RM

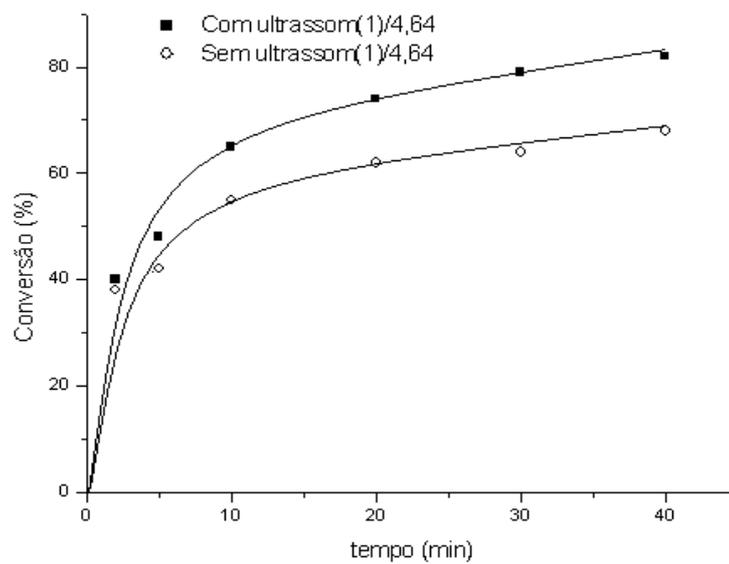


Figura. 5.21. Avaliação da transesterificação com 1% de TC e 1:4,64 de RM

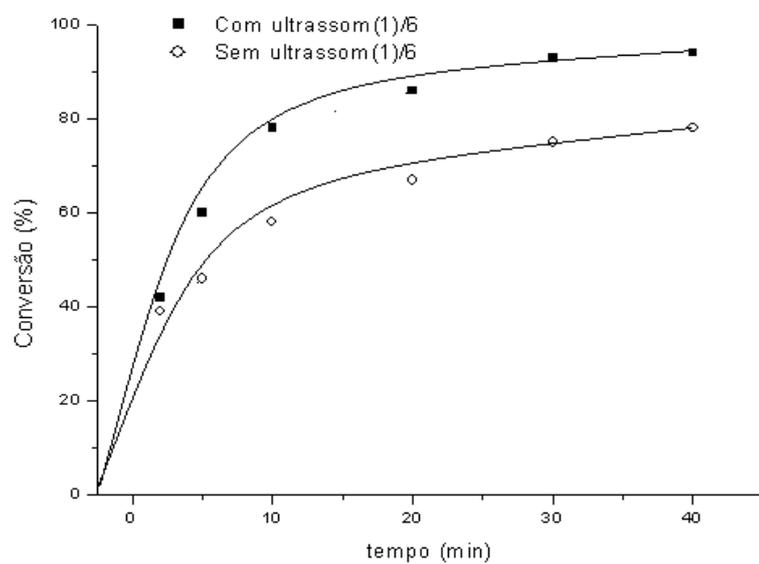


Figura. 5.22. Avaliação da transesterificação 1% de TC e RM de 1:6

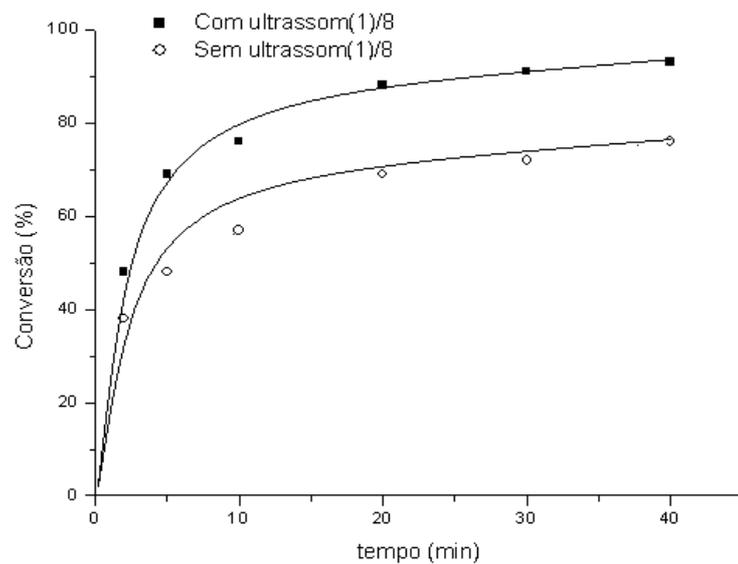


Figura. 5.23. Avaliação da transesterificação com 1% de TC e 1:8 de RM.

Em comparação ao planejamento da Tabela 5.2 realizado em sua totalidade na temperatura ambiente (27 °C), e sobre a influência de ondas ultrassônicas, as curvas estudadas nas figuras de 5.17 à 5.23 também foram realizadas com auxílio de agitação magnética com temperatura de 50°C o que para reações auxiliadas por ondas ultrassônicas, a temperatura ambiente, mostraram-se mais rápidas, podemos perceber que na figura 5.17 vemos que a um teor de 0,5% de catalisador e uma razão óleo: metanol de 1:4,64 a reação assistida por ultrassom alcança valores de conversão próximos de 80% em menos de 20 minutos enquanto o mesmo não ocorre com o sistema via agitação magnética, o que também é perceptível na figura seguinte 5.18 em que a reação assistida por ultrassom alcança rendimentos superiores a 80% em 20 minutos de reação com uma razão de óleo:metanol de 1:6.

Nas figuras seqüenciais os rendimentos acima de 90% foram conseguidos em menos de 30 minutos com um teor de catalisador de 1% e razões molares de óleo:metanol de 1:6 e 1:8, o que podemos observar nas figuras 5.22 e 5.23, o que demonstra a maior eficiência do sistema assistido por ultrassons, devido a uma melhor distribuição energética proporcionada pela efeito provocado pela cavitação ocorrida no meio reacional.

As reações catalisadas ondas ultrassônicas por serem mais rápidas completam em menos tempo a separação entre a glicerina e ésteres formados na reação, na tabela 5.7. observa-se uma comparação entre os dois métodos de conduzir o sistema racional de transesterificação.

Tabela. 5.7. Reações conduzidas com e sem uso de ultrassons

	Sem uso de ultrassom	Com uso de ultrassom
Tempo de reação (min)	60	20
Tempo médio de separação gravimétrica (min)	610	50

6.CONCLUSÕES

- ✓ O óleo residual de fritura coletado nas empresas colaboradoras demonstrou ser uma matéria-prima de excelente qualidade isso devido aos altos padrões obedecidos por essas empresas em seus processos culinários e no tratamento de seus resíduos, o que garantiu ao óleo residual utilizado nesse trabalho características muito próximas do óleo de soja refinado com teor de ácidos graxos livres abaixo de 0,6%, embora possivelmente outros óleos refinados tivessem sido usados no processo de fritura dos alimentos a cromatografia realizada indicou o óleo de soja como maior componente do processo de fritura, contudo os excelentes padrões de tratamento desse rejeito contribuíram para os bons resultados desse trabalho. O que reforça a idéia defendida não só por esse mas por muitos outros trabalhos de que rejeitos de processos alimentícios são matérias-primas de grande viabilidade econômicas.
- ✓ Este trabalho comprovou as principais vantagens da utilização das ondas ultrassônicas no processo de obtenção de biodiesel, que possibilita reações rápidas e em temperatura ambiente.
- ✓ O delineamento composto central rotacional permitiu observar a interação de alguns fatores que demonstraram-se tão importantes quanto os próprios fatores envolvidos.
- ✓ Com relação aos fatores o teor de catalisador KOH foi o fator que mais influenciou nas reações, sendo que quantidades crescentes de catalisador menores que 1% causaram rendimentos maiores em massa em teor de ésteres enquanto que quantidades acima deste limite causaram rendimentos em massa menores, isso deve-se a formação de sabão que causou emulsificações no sistema que dificultaram o processo de separação dos produtos causando perdas no mesmo.

- ✓ Este trabalho também demonstrou que a sonólise de óleos residuais é uma excelente alternativa para a transesterificação alcalina apresentando excelentes resultados, conseqüências da intensa e eficiente transferência de massa causada pelo processo de cavitação sonora, o que conseqüentemente proporciona reduções nas concentrações de mono- e diglicerídeos proporcionando um tempo de separação menor.

- ✓ Na transesterificação alcalina do óleo residual sob influencia de ondas ultrassônicas (60W e 25kHz) a otimização estatística mostra que através dos resultados, as melhores condições são de razão óleo:metanol de 6:1 com 1% de KOH sob temperatura ambiente (27 a 30°C) e tempo reacional de 20 minutos.

6.1. Sugestões Para Trabalhos Futuros

- ✓ Utilização de álcool etílico.
- ✓ estudo da viabilidade econômica da utilização do processo do processo de transestrificação usando ultra-som em comparação com o processo mediante agitação mecânica.
- ✓ Estudos de recuperação e purificação da glicerina formada
- ✓ Estudo de métodos mais eficientes e econômicos para a purificação do biodiesel.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

AMERICAN OIL CHEMISTS SOCIETY, AOCS. **Official Method Cd-3d-63 Acid Value**,1997.2p.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS – ANP, <http://www.anp.gov.br>, acessado em setembro, 2010.

ANVISA: < <http://www.anvisa.gov.br>>, Acesso em 30 de agosto de 2010.

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

AKOH, C. G.; CHANG, S. W.; LEE, G. C.; SHAW, J. F. Enzymatic approach to biodiesel production. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 55, p.8995-9005, 2007.

BARTHOLOMEW, D. Vegetable oil fuel. **J. Am. Oil Chem. Soc.**, v.58, p.286A-288A, 1981.

BRANDÃO, K. S. R.; SILVA, F. C.; NASCIMENTO, U. M.; SOUSA, M.; MOUZINHO,; A. M. C. C.; SOUZA, A. G.; Produção de Biodiesel por Transesterificação do Óleo de Soja com Misturas de Metanol-Etanol. **Montagem e implantação de usina piloto de baixo custo para produção de biodiesel**,p.141-146, 2006.

BONOMI, A. **Biocombustíveis: A Vocação Brasileira para uma Matriz Energética Sustentável**. Salvador: AEA, 2004.

CARRAMENHA F. **Estudo de viabilidade técnica e econômica da produção de biodiesel em escala industrial no Brasil**. Dissertação (Mestrado em Processos Industriais). Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo, 2007.

CARTONI, C. R. **Avaliação de catalisadores alcalinos na produção de biodiesel metílico derivado do óleo de soja: análise técnica, econômica e ambiental.** Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Escola de Engenharia de Lorena-USP. Lorena-SP, 2009.

CALDEIRA, A ; MOTA, C. **Reações de conversão de glicerina a intermediários petroquímicos,** In WORKSHOP MCT, 2005 , Rio de Janeiro. Disponível em: http://www.biodiesel.gov.br/docs/11_alexandrecaldeira_glicerina.ppt. acesso em 23 de fevereiro de 2008.

CAPRA, FRITJOF: **O Ponto de Mutação,** São Paulo : Editora Cultrix, 2ª edição p. 27-28 ,2006

CHANG, C.C.; WAN, W. S. China's Motor Fuels from Tung Oil. **Industrial Engineering Chemical.** v. 39, p. 1543-1548, 1947.

CHOUDARY, B. M. Mg – Al – O – Bu – Hydrotalcit: a new and efficient heterogeneous catalyst for transesterification. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical,** v.159,p.411-416, 2000.

DABDOUB, M.J., **Biodiesel em casa e nas Escolas: Programa coleta de óleos de fritura,** 2006.

FREEDMAN, B.; BUTTERFIELD, R. O.; PRYDE, E. H. Transesterification kinetics of soybean oil, **J. Am. Oil Chem. Soc.,** v.63, n.10, p.1375-1379, 1986.

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

FEUGE, R. O.; GROS, A. T. **Modification of Vegetable Oils. VII. Alkali catalyzed Interesterification of Peanut Oil with Ethanol.** Journal of the American Oil Chemist's Society, p.97-102, Março, 1949.

FILLIÈRES, R.; BENJELLOUN-MLAYAH, B.; DELMAS, M. Ethanolysis of rapeseed oil: quantitation of ethyl ester, mono-, di-, and triglycerides and glycerol by highperformance size-exclusion chromatography, **J. Am. Oil Chem. Soc.**, v.72, n.4, p.427-432, 1995.

GERIS, R.; SANTOS, N. A. C.; AMARAL, B. A.; MAIA, I. S., CASTRO, V. D.; CARVALHO, J. R. M.; *Biodiesel de Soja – Reação de Transesterificação para Aulas Práticas de Química Orgânica*; **Química Nova**, vol. 30, nº 5, 1369-1373, 2007.

GUSMÃO, J.; BRODZKI, D.; DJÉGA-MARIADASSOU, G.; FRETU, R. Utilization of vegetable oils as an alternative source for diesel-type fuel: hydrocracking on reduced Ni/SiO₂ and sulphided Ni-Mo/_-Al₂O₃. **Catalist Today**. v. 5, nº 4, p. 533-544, 1989.

GUTHRIE, J. P. Concerted mechanism for alcoholysis of esters: an examination of the requirements. **J. Am. Oil Chem. Soc.**, v.113, p.3941, 1991.

ISO, M.; CHEN, B.; EGUCHI, M.; KUDO, T.; SHRESTHA, S. Production of biodiesel fuel from triglycerides and alcohol using immobilized lipase. **J. Mol. Catal. B-Env.**, v.16, p.53, 2001.

KELKAR, M. A.; GOGATE, P. R.; PANDIT, A. B., Intensification of esterification of acids for synthesis of biodiesel usig acoustic and hydrodynamic cavitation. **Ultrasonics Sonochemistry**. v. 15, p. 188-194. 2008.

KNOTHE, G.; DUNN, R. O., **Biofuels Derived from Vegetable Oils and Fats. In Oleochemical Manufacture and Applications**. Sheffield, U.K.: Academic Press, 2001. p.107-163.

KUMAR, D.; KUMAR, G.; SINGH, P. C. P. **Fast easy ethanolysis of coconut oil for biodiesel production assisted by ultrasonication**, **Ultrasonics Sonochemistry**, v.17, p.555-59, 2010.

TEIXEIRA, E.L. **Comportamento da cinética de reação em volumes variáveis de reator batelada na Transesterificação alcalina do óleo de andiroba (*Carapa guianensis*, Aublet).** Tese de conclusão de curso (Graduação em Engenharia Química), Universidade Federal do Pará, Belém-PA, 2008.

TOMASEVIC A. V.; MARINKOVIC S. S. Methanolysis of used frying oils. **Fuel Process Technol.**, v.81, p.1-6, 2003.

LUCENA, I. L. **Otimização do processo de obtenção de biodiesel através da adsorção de água durante a reação de esterificação.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal do Ceará, Fortaleza-CE, 2008.

MA, F.; HANNA, M. A. Biodiesel production: a review, **Bioresource Technology**, v.70, p.1-15, 1999

MACEDO, G. A. e MACEDO, J. A. Produção de biodiesel por transesterificação de óleos vegetais. **Biotecnologia Ciência & Desenvolvimento**, v.32, p.38-46, 2004.

MASON, T.J.; LORIMER, J.P., **Applied sonochemistry: The uses of power ultrasound in chemistry and processing.** Ed. Wiley-VCH, 2002.

MARCHETTI, J. M.; MIGUEL, V. U.; ERRAZU, A. F. Possible methods for biodiesel production, **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, v. 11 p. 1300-1311, 2007.

MARTINES, M.A.U., DAVOLOS, M.R., JÚNIOR, M.J.; O efeito do ultra-som em reações químicas, **Química Nova**, v. 23, nº 2, São Paulo-SP, 2000.

MATTEI, L. F. **PROGRAMA NACIONAL PARA PRODUÇÃO E USO DO BIODIESEL NOBRASIL (PNPB): TRAJETÓRIA, SITUAÇÃO ATUAL E DESAFIOS**, apresentação oral, UFSC-ECONOMIA, FLORIANOPOLIS - SC – BRASIL, 2007.

MEHER, L. C.; SAGAR, D. V.; NAIK, S. N, Technical Aspects of Biodiesel Production by Transesterification – a Review. **Renewable & Sustainable Energy Review**, 2006.

MITTELBAACH, M. & P. TRITTHART: **Diesel fuel derived from vegetable oils, III. Emission tests using methyl esters of used frying oil**. *JAOCS*, Vol. 65, n° 7, p. 1185-1187, 1988.

NETO, P.R C.; ROSSI, L.F.S.; ZAGONEL, G.F.; RAMOS, L.P., **Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras**. *Química Nova*, 23(4), p. 531-537, 2000.

NOUREDDINI, H., HARVEY, D.; MEDIKONDURU, V. A continuous process for the conversion of vegetable oils into fatty acid methyl esters. **J. Am. Oil Chem. Soc.**, v.75, p.1775–1783, 1998.

NOUREDDINI, H.; ZHU, D. Kinetics of transesterification of soybean oil. **J. Am. Oil Chem. Soc.**, v.74, p.1457–1463, 1997.

O'BRIEN, R. D. **Fats and oils: formulating and processing for applications**. **Lancaster: Technomic Publishing**, p. 385 – 410, 1998.

OLIVEIRA, L. B. **Aproveitamento energético de resíduos sólidos urbanos e abatimento de gases do efeito estufa**. Dissertação de mestrado. Programa de Planejamento Energético. COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro. RJ, 2001.

OLIVEIRA, A. J.; R. J. **Plano Nacional de Agroenergia 2006-2011**. 2ª ed. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, Secretaria de Produção e Agroenergia. Brasília: Embrapa Informação Tecnológica, 2006.

PAIVA, E. J. M. **Estudo da produção de biodiesel a partir de óleo de babaçu e etanol utilizando a transesterificação alcalina tradicional com agitação mecânica e assistida por ultra-sons**. Dissertação (Mestrado em Ciências – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Área de Concentração: Processos catalíticos e biocatalíticos). Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo, 2010

Petrobrás – Petróleo Brasileiro S.A. <www.petrobras.com.br>. Acesso em 16 de agosto de 2009.

PORTAL FORP.USP. www.forp.usp.br. Acessado em novembro de 2009.

PORTAL HIELSCHER. www.hielscher.com. Acessado em outubro de 2009.

PINTO, A. C.; GUARIEIRO, L. L. N.; REZENDE, M. J. C.; RIBEIRO, N. M.; TORRES, E. A.; LOPES, W. A.; PEREIRA, P. A. P.; ANDRADE, J. B. Biodiesel: na overview. **Journal Brazilian Chemical Society**. v. 16, p. 1313-1330. Rio de Janeiro -RJ - Brasil. 2005.

PRYDE, E. H. Vegetable oil as diesel fuel: overview. **J. Am. Oil Chem. Soc.**, v.60, p.1557-1558, 1983.

RAMOS, L. P., DOMINGOS A. K., KUCEK K. T., WIHELM, H. M. **Revista Biotecnologia Ciência & Desenvolvimento**. v.31, p.28-37, 2003.

RATHMANN, R.; BENEDETTI, O.; PLÁ, J. A.; PADULA, A. D. Uma proposta de modelo para avaliar a viabilidade do biodiesel no Brasil. **Teoria e Evidência Econômica**, Passo Fundo, Brasil, v. 14, ed. Especial, p. 81-107, 2006.

RODRIGUES, M.I.; IEMMA, A.F. Planejamento de experimentos. 1ª ed. Campinas: 2005.

SABESP(Companhia de Saneamento básico do estado de São Paulo), **Programa de Reciclagem de Óleo de Fritura da Sabesp**,(informativo), São Paulo, 2010.

SILVEIRA,E.L;C, CALAND, L.B;TUBINO,M;LOPES,O; **Ponto de fulgor: uma alternativa para avaliar o teor de álcool no biodiesel**,resumo 31a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química,Campinas, São Paulo –Brasil 2008.

SOLOMONS, T.W.G. & FRYHLE, C. Química Orgânica, 7ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002.

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

SCHWAB, A. W.; BAGBY, M. O.; FREEDMAN, B. Preparation and properties of diesel fuels from vegetables oils. **Fuel**, v.66, p.1372-1378, 1987.

SCHUCHARDT, U.; VARGAS, R. M; GELBARD, G. Transesterification of soybean oil catalyzed by alkylguanidines heterogenized on different substituted polystyrenes. **J. Mol. Catal.**, v.109, n.37, 1996.

SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; VARGAS, R. M. Transesterification of vegetable oils: a review. **J. Braz. Chem. Soc.**, v.9, p.199-210, 1998.

STREITWIESER, A.; HEATHCOCK, C. H.; KOSOWER, E. M. **Introduction to organic chemistry**, 4th ed. New York: Macmillan, 1992.

SUSLICK, K. S.; **The Chemical Effects Of Ultrasound**, Scientific American, v. 2, New York, USA, 1989.

HAAS, M.J.; MCALOON, A.J.; YEE, W.C.; FOGLIA T.A. A process model to estimate biodiesel production costs. **Bioresource Technology**. v. 97, p. 671-678, 2006.

TOMASEVIC A. V.; MARINKOVIC S. S. Methanolysis of used frying oils. **Fuel Process Technol.**, v.81, p.1-6, 2003.

USHIMA, A.H, Tecnologias BTL, **Bioetanol de cana-de-açúcar: P&D para a produtividade e sustentabilidade** / Luis Augusto Barbosa Cortez, coordenador.- São Paulo: Blucher, V.unico. p.741-750

VICENTE, G.; COTERON, A.; MARTÍNEZ, M.; ARACIL, J. Application of the factorial design of experiments and response surface methodology to optimize biodiesel production. **Ind. Crops Prod.**, v.8, p.29-35, 1998.

VICENTE, G.; COTERON, A.; MARTÍNEZ, M.; ARACIL, J. Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems. **Bioresource Technology**, v.92, p.297-305, 2004.

WRIGHT, H. J.; SEGUR, J. B., CLARK, H. V. COBURN, S. K.; LANGDON, E. E. and DUPUIS, R. N. A report on ester interchange. **Oil Soap**, v.21, p.145-148, 1944.