



FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DA GRANDE DOURADOS
FACULDADE DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA
AMBIENTAL



CARMEM CÍCERA MARIA DA SILVA

AVALIAÇÃO DE BODIESEIS OBTIDOS A PARTIR
DE ÓLEOS TERMICAMENTE DEGRADADOS

DOURADOS – MS

ABRIL 2019

CARMEM CÍCERA MARIA DA SILVA

**AVALIAÇÃO DE BIODIESEIS OBTIDOS A PARTIR
DE ÓLEOS TERMICAMENTE DEGRADADOS**

ORIENTADOR: PROF. DR. HEBERTH JULIANO VIEIRA

Tese de doutorado submetida ao programa de pós-graduação em Ciências e Tecnologia Ambiental, como um dos requisitos necessários para a obtenção do título de doutora em Ciência e Tecnologia Ambiental.

DOURADOS – MS

ABRIL 2019

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP).

S586a Silva, Carmem Cicera Maria Da
AVALIAÇÃO DE BODIESEIS OBTIDOS A PARTIR DE ÓLEOS TERMICAMENTE
DEGRADADOS [recurso eletrônico] / Carmem Cicera Maria Da Silva, Heberth Juliano Vieira. --
2019.
Arquivo em formato pdf.

Orientador: Heberth Juliano Vieira.
Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia Ambiental)-Universidade Federal da Grande
Dourados, 2019.
Disponível no Repositório Institucional da UFGD em:
<https://portal.ufgd.edu.br/setor/biblioteca/repositorio>

1. Biodiesel. 2. degradação térmica. 3. óleo de soja. I. Vieira, Heberth Juliano. II. Vieira,
Heberth Juliano. III. Título.

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

©Direitos reservados. Permitido a reprodução parcial desde que citada a fonte.



Termo de Aprovação

Após apresentação, arguição e apreciação pela banca examinadora, foi emitido o parecer APROVADO, para a tese intitulada: **“Avaliação de biodiesel obtidos a partir de óleos termicamente degradados”**, de autoria de **Carmem Cícera Maria da Silva**, apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental da Universidade Federal da Grande Dourados.

Prof. Dr. Heberth Juliano Vieira
Presidente da banca examinadora

Prof.ª Dr.ª Mariana Lara Menegazzo
Membro Examinador (UFGD)

Prof.ª Dr.ª Cristiane Marques dos Reis
Membro Examinador (UEMS)

Prof. Dr. Marcelo Fossa da Paz
Membro Examinador (UFGD)

Prof. Dr. Rodrigo Simões Ribeiro Leite
Membro Examinador (UFGD)

Dourados/MS, 18 de abril de 2019.

DEDICATÓRIA

A Deus

*Aos meus Filhos: Caio Gabriel Silva Campelo e
Arthur Silva Campelo*

AGRADECIMENTOS

- A Deus por ter sido tão misericordioso através da sua onisciência, onipotência e onipresença durante todo o período de doutoramento.
- À minha mãe (*in memoriam*), por todo esforço que teve durante em vida para criar seus 7 filhos e por ter um grande sonho de um dia ter um filho doutor. Ao meu pai que mesmo sendo analfabeto sempre apoiou todos os seus filhos a seguir o melhor caminho que era o estudo.
- Ao meu filho Caio Campelo que sempre entendeu minha ausência, me incentivou, me apoiou e que hoje está trilhando os caminhos da pesquisa.
- Ao meu filho Arthur Campelo que as vezes sem entender o que acontecia ao seu redor mais que me acalentava com seus abraços em meio a momentos agoniantes.
- A todos os meus irmãos que me apoiaram mesmo distantes.
- Aos meus orientadores Heberth Viana e principalmente ao Gustavo Fonseca por todos os ensinamentos, orientações, auxílios acadêmicos, profissionais e até mesmo pessoais.
- A UFGD por todo o suporte cedido a minha pesquisa.
- A todos os colegas do grupo de pesquisa.
- Aos anjos Rosiane Sousa, Cintia Granzotti e Mailena Dourado por sempre estar presente nos momentos mais necessários.
- A Prof. Dra. Mariana Menegazzo por ter me encontrado na Biocar e pelo incentivo e apoio cedido a fazer o doutorado.
- A Prof. Dra. Farayde Matta pelo suporte cedido durante o período que passei na Espanha e na orientação dos biofilmes.
- Aos diretores e gerente da Pedreira Esteio que me receberam de braços abertos após o doutoramento e que a cada dia vem valorizando os meus conhecimentos.
- A todos os amigos, líderes da igreja, irmãos em cristo que durante esses 4 anos estiveram contemplando e me apoiando das diversas maneiras possíveis.

MUITO OBRIGADO.

Como é feliz o homem que acha sabedoria, o homem que obtém entendimento, pois a sabedoria é mais proveitosa do que a prata e rende mais do que o ouro. É mais preciosa que os rubis; nada do que possa desejar se compara a ela.

Provérbios 3:13-15

RESUMO

A produção de biodiesel detém na sua cadeia produtiva um potencial promissor em vários setores, tais como, social, ambiental e tecnológico. Neste contexto, objetivou-se sintetizar e caracterizar biodieseis a partir de óleo vegetal de soja comercial, degradado por tempos distintos, a uma temperatura fixa, a fim de compará-los aos biodieseis industrializados. Obteve-se quatro amostras: a S1 corresponde ao branco, S2, S3 e S4 são óleos degradados a 175°C, durante 1, 3 e 5 h, respectivamente. Em paralelo, coletou-se dois biodieseis em um produtor local, de origem de óleos de soja degomado (S5) e reciclado (S6). A transesterificação foi realizada em duas etapas, utilizando rota metílica e como catalisador metilato de sódio a 60°C. Os biodieseis produzidos foram denominados T1, T2, T3 e T4, os industriais T5 e T6, sendo originados dos óleos S1, S2, S3, S4, S5 e S6 respectivamente. Realizou-se a caracterização física, química, cromatográfica e fluorimétrica dos biodieseis em paralelo foram realizados testes de combustão de mistura com diesel. A glicerina foi caracterizada, purificada e destinada a produção de filmes biopoliméricos utilizando como base proteica a gelatina. Estudo de políticas de produção mais limpa (p+L) ao efluente gerado na produção de biodiesel foi realizado. O tempo de exposição à degradação térmica alterou alguns parâmetros, como índice de acidez e estabilidade a oxidação, rendimentos reacionais e teor de éster dos tratamentos também sofreram reduções significativas com o aumento do tempo. De início, O T6 apresentou menor teor de éster e maior composição do miristato de metila C14 (0), doutra forma, T1, T2, T3 e T4 apresentaram composição de ésteres típicas de biodiesel de soja. O estudo fluorimétrico demonstrou uma redução da intensidade do biodiesel em relação ao óleo e ao T1 a T4 que partiram da mesma matéria-prima, observou-se também uma redução de intensidade de fluorescência, com o aumento do tempo de degradação. Estudo de combustão mostrou que os aumentos de consumo mais significativos ocorreram nas misturas B50 (5,04%) e B100 (11,45%). Os filmes biopoliméricos produzidos neste estudo foram promissores em comparação com o obtido com glicerina PA.

Palavras-chave: Biodiesel; Degradação Térmica; Óleo de Soja

ABSTRACT

The production of biodiesel has in its productive chain a promising potential in several sectors, such as social, environmental and technological. In this context, the objective was to synthesize and characterize biodiesel from commercial soybean oil, degraded for different times, at a fixed temperature, in order to compare them with industrialized biodiesel. Four samples were obtained: S1 corresponds to white, S2, S3 and S4 are oils degraded at 175°C for 1, 3 and 5 h, respectively. In parallel, two biodiesels were collected from a local producer of degummed (S5) and recycled (S6) soybean oils. Transesterification was performed in two steps, using methyl route and as catalyst sodium methylate at 60°C. The biodiesel produced were named T1, T2, T3 and T4, the industrial T5 and T6, originating from the oils S1, S2, S3, S4, S5 and S6, respectively. The physical, chemical, chromatographic and fluorimetric characterization of the biodiesel in parallel were carried out tests of combustion of mixture with diesel. Glycerin was characterized, purified and utilized for the production of biopolymer films using gelatin as the protein base. A cleaner production (p + L) study of the effluent generated in biodiesel production was carried out. The time of exposure to thermal degradation altered some parameters, such as acidity index and stability to oxidation, reaction yields and ester content of the treatments also suffered significant reductions with increasing time. Initially, T6 presented lower ester content and higher composition of C14 (0) methyl myristate. Otherwise, T1, T2, T3 and T4 presented composition of esters typical of soybean biodiesel. The fluorimetric study showed a reduction of the biodiesel intensity in relation to the oil and the T1 to T4 that started from the same raw material, a reduction of fluorescence intensity was observed, with the increase of degradation time. Combustion study showed that the most significant increases in consumption occurred in mixtures B50 (5.04%) and B100 (11.45%). The biopolymer films produced in this study were promising in comparison to glycerin PA.

Keywords: Biodiesel; Thermal degradation; Soy oil

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	19
2 OBJETIVOS	23
2.1 OBJETIVO GERAL	23
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	23
3 REVISÃO DA LITERATURA	25
3.1 PRODUÇÃO DE BIODIESEL	25
3.2 MATÉRIAS-PRIMAS	28
3.3 ÓLEOS DEGRADADOS	29
3.4 DEGRADAÇÃO LIPÍDICA	31
3.5 COMBUSTÃO DE MISTURAS DE BIODIESEL E DIESEL EM MOTOR DE CICLO DIESEL	33
3.6 FILMES BIOPOLIMÉRICOS	36
3.7 PLASTIFICANTES	38
3.8 PURIFICAÇÃO DO BIODIESEL	39
3.9 GLICEROL	39
3.10 POLÍTICAS DE PRODUÇÃO MAIS LIMPA (P+L)	40
4 MATERIAIS E MÉTODOS	41
4.1 MATÉRIAS-PRIMAS	41
4.2 DEGRADAÇÃO TÉRMICA DO ÓLEO DE SOJA COMERCIAL	42
4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS ÓLEOS DEGRADADOS	44
4.4 OBTENÇÃO DOS ÉSTERES ALQUÍLICOS DE ÓLEO DE SOJA POR TRANSESTERIFICAÇÃO	44
4.5 SEPARAÇÃO DAS FASES DO MEIO REACIONAL	46
4.6 TRATAMENTO APLICADO A GLICERINA	46
4.7 OBTENÇÃO DOS FILMES BIOPOLIMÉRICOS	47

4.8 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES BIOPOLIMÉRICOS	49
4.8.1 Solubilidade em água	49
4.8.2 Cor	49
4.8.3 Permeabilidade ao vapor de água (PVA).....	50
4.8.4 Espessura.....	50
4.9 PURIFICAÇÃO DOS ÉSTERES METÍLICOS	51
4.10 RENDIMENTO REACIONAL	51
4.11 OBTENÇÃO DO BIODIESEL EM ESCALA INDUSTRIAL	51
4.12 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E QUÍMICA DOS ÉSTERES METÍLICOS	52
4.13 DETERMINAÇÃO DO PODER CALORÍFICO DOS BIODIESEIS.....	53
4.14 ESTUDO DA ESTABILIDADE A OXIDAÇÃO DOS BIODIESEIS.....	53
4.15 FRACIONAMENTO CROMATOGRÁFICO DOS ÉSTERES METÍLICOS	53
4.16 ESTUDO DA FLUORESCÊNCIA DOS ÉSTERES METÍLICOS.....	54
4.17 ESTUDO AVALIATIVO DA COMBUSTÃO DE MISTURAS DE BIODIESEL E DIESEL EM MOTOR DE CICLO DIESEL	54
4.17.1 Preparo das Misturas Biodiesel e Diesel.....	54
4.17.2 Combustão de Misturas Diesel e Biodiesel em Motor do Ciclo Diesel	57
4.18 REFINO QUÍMICO E FÍSICO DO ÓLEO RECICLADO	59
4.18.1 Refino Químico	60
4.18.2 Refino Físico	60
4.19 IMPLANTAÇÃO DE POLÍTICAS P+L NO REUSO DE EFLUENTES INDUSTRIAIS A PARTIR DA TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DEGOMADO (S5)	61
4.19.1 Transesterificação do Óleo Degomado (S5) em Laboratório....	62
4.19.2 Purificação do Biodiesel.....	63

4.19.3 Desestabilização de Emulsão	64
4.19.4 Reuso do Efluente.....	65
4.19.5 Caracterização Física e Química.....	65
4.19.6 Pesquisas de Custos	66
4.20 ANÁLISES ESTATÍSTICAS.....	66
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	67
5.1 ÓLEOS DE SOJA REFINADO, SOJA DEGOMADO E RECICLADO INDUSTRIAL	67
5.2 ÓLEO DE SOJA TERMICAMENTE DEGRADADO	69
5.3 RENDIMENTO REACIONAL – ÉSTERES METÍLICOS.....	70
5.4 RENDIMENTO REACIONAL E CARACTERIZAÇÃO DA GLICERINA .	71
5.5 CARACTERÍSTICAS FÍSICAS E QUÍMICAS DOS BIODIESEIS.....	72
5.6 ESTABILIDADE A OXIDAÇÃO DAS AMOSTRAS DE BIODIESEL	75
5.7 FRACIONAMENTO CROMATOGRÁFICO DOS ÉSTERES METÍLICOS	77
5.8 ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA.....	84
5.9 COMBUSTÃO DE MISTURAS DIESEL E BIODIESEL EM MOTOR DO CICLO DIESEL	87
5.10 COMBUSTÃO DAS MISTURAS DIESEL E BIODIESEL 8%.....	87
5.11 COMBUSTÃO DAS MISTURAS DIESEL E BIODIESEL (BX).....	94
5.12 REFINO FÍSICO E QUÍMICO DO ÓLEO RECICLADO	97
5.13 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES BIOPOLIMÉRICOS OBTIDOS COM GLICERINAS ORIUNDAS DA TRANSESTERIFICAÇÃO	99
5.14 DESESTABILIZAÇÃO DE EMULSÃO, RENDIMENTO, CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E QUÍMICA E PESQUISAS DE CUSTOS DA POLÍTICA P+L.....	102
6 CONCLUSÃO.....	109
7 REFERÊNCIAS	112

APÊNDICES.....	120
-----------------------	------------

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ABIOVE: Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais
ANOVA: Análise de variância
ANP: Agência Nacional de Petróleo
AOCS: American Oil Chemist's Society
ASTM: American Society for Testing and Materials
B0: Diesel 100%
B5: 5% de T6 e 95% diesel
B15: 15% de T6 e 85% diesel
B25: 25% de T6 e 75% diesel
B35: 35% de T6 e 65% diesel
B50: 50% de T6 e 50% diesel
B75: 75% de T6 e 25% diesel
B8: 8% de biodiesel e 92% de diesel
CEC: Consumo específico de combustível
CG-MS: Cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas
EN: Normas Europeias
ES: Espessura
ETE: Estação de tratamento de efluentes
FG2: Biofilme produzido com glicerina do T2
FG3: Biofilme produzido com glicerina do T3
FG4: Biofilme produzido com glicerina do T4
G2: Glicerina proveniente do tratamento 2
G3: Glicerina proveniente do tratamento 3
G4: Glicerina proveniente do tratamento 4
Glic PA: Glicerina PA
IBGE: Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
KOH: Hidróxido de potássio
kVA: Kilovoltampere
MAPA: Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento
MT1: Mistura diesel e biodiesel 8% nenhum tratamento térmico a 8%

MT2: Mistura diesel e biodiesel 8% a óleo degradado durante 1 h a 8%

MT3: Mistura diesel e biodiesel 8% com óleo degradado por 3 h a 8%

MT4: Mistura diesel e biodiesel 8% com óleo degradado por 5 h a 8%

NaOH: Hidróxido de sódio

NBR: Normas Brasileiras de Regulamentação

NTA: Normas Técnicas Alimentícias

ORF: Óleo residual de fritura

PA: Pureza analítica

PC: Poder calorífico

P+L: Produção mais limpa

PMI: Ponto morto inferior

PMS: Ponto morto superior

PVA: Permeabilidade ao vapor de água

S: Solubilidade

S1: Óleo sem nenhum tratamento térmico (branco)

S2: Óleo degradado termicamente durante 1 h

S3: Óleo degradado termicamente durante 3 h

S4: Óleo degradado termicamente durante 5 h

S5: Óleo degomado industrial

S6: Óleo reciclado

S10: Diesel com 10 ppm de enxofre

T1: biodiesel obtido a partir de óleo de soja comercial sem nenhum tratamento térmico

T2: biodiesel obtido a partir de óleo degradado termicamente por 1 h

T3: biodiesel obtido a partir de óleo degradado termicamente por 3 h

T4: biodiesel obtido a partir de óleo degradado termicamente por 5 h

T5: biodiesel obtido a partir do óleo degomado industrial

T6: biodiesel obtido a partir de óleo reciclado

TAG: Teor de Ácidos Graxos Livres

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Propriedades complementares atribuídas do biodiesel ao óleo diesel	21
Tabela 2: Parâmetros físico-químicos e metodologia correspondentes utilizados na caracterização das matérias-primas.....	41
Tabela 3: Parâmetros físicos e químicos utilizados para caracterização das matérias-primas.	52
Tabela 4: Parâmetros físicos e químicos dos óleos de soja, soja degomado e reciclado	67
Tabela 5: Índice de acidez das amostras obtidas de óleo de soja	69
Tabela 6: Rendimentos reacionais de transesterificação – ésteres metílicos ..	70
Tabela 7: Caracterização física e química das glicerinas oriundas dos tratamentos S1, S2, S3 e S4.....	73
Tabela 8: Caracterização física e química das amostras de biodiesel	73
Tabela 9: Composição química fracionada dos ésteres alquílicos das amostras dos tratamentos de biodiesel	79
Tabela 10: Consumo horário dos combustíveis.....	88
Tabela 11: Poder calorífico dos combustíveis	89
Tabela 12: Comparação Diesel e MT2	93
Tabela 13: Análise de cor dos filmes produzidos, através do colorímetro Konica Minolta CR- 400.....	99
Tabela 14: Dados dos parâmetros obtidos dos filmes poliméricos dos tratamentos FG2, FG3 e FG4 em comparação com a glicerina PA.....	100
Tabela 15: Valores de rendimento da glicerina.....	102
Tabela 16: Dados obtidos nas análises das amostras	103
Tabela 17: Custos com produtos da ETE de uma empresa de biodiesel.	104
Tabela 18: Valores estimados da geração de efluente e seu tratamento das empresas A, B e C.....	106

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Transesterificação de triacilgliceróis.....	26
Figura 2: Produção de biodiesel no Brasil e obrigatoriedade de mistura do biodiesel ao diesel	27
Figura 3: Monitoramento das matérias-primas utilizadas no processo produtivo do biodiesel brasileiro no período de 2008 a 2015	28
Figura 4: Proporção de uso de óleos reciclados na produção de biodiesel por região brasileira no ano de 2015.....	30
Figura 5: Transformações químicas e físicas no processo de fritura	32
Figura 6: Ciclo de um motor Diesel	34
Figura 7: Fracionamento da amostra de óleo de soja	42
Figura 8: Etapas de transesterificação realizadas nas amostras S1, S2, S3 e S4.	45
Figura 9: Etapas para obtenção dos filmes biopoliméricos.....	48
Figura 10: Matriz Experimental das misturas para obtenção dos testes de combustão	56
Figura 11: Esquema utilizado no refino do óleo reciclado	59
Figura 12: Fluxograma da metodologia para realização deste estudo.	61
Figura 13: Fluxograma dos valores estequiométricos da transesterificação....	63
Figura 14: Etapas realizadas na purificação do biodiesel.....	64
Figura 15: Estabilidade a oxidação das amostras de biodiesel	76
Figura 16: Cromatogramas das amostras das amostras T1, T2, T3, T4 e T6..	81
Figura 17: Mapas de fluorescência 3D das amostras de óleo de soja refinado (esquerda) e do biodiesel obtido conforme o tratamento 1 (direita).....	84
Figura 18: Mapa de fluorescência 2D das amostras dos tratamentos 1 a 6	85
Figura 19: Mapas de Excitação e Emissão 3D espectrofluorimetria nos tempos 0 e 2 anos	86
Figura 20: Consumo de combustível diesel	90
Figura 21: Consumo da mistura MT1.....	90
Figura 22: Consumo da mistura MT2	90
Figura 23: Consumo da mistura MT3	90
Figura 24: Consumo da mistura MT4	90

Figura 25: Consumo comparativo das misturas.....	91
Figura 26: Eficiência das misturas	91
Figura 27: Consumo específico das misturas.....	91
Figura 28: Misturas BX com o tratamento 6	94
Figura 29: Consumo dos combustíveis sem carga	95
Figura 30: Consumo dos combustíveis com uma carga	95
Figura 31: Consumo dos combustíveis com duas cargas	96
Figura 32: Consumo dos combustíveis com três cargas	96
Figura 33: Dados da produção de biodiesel de três empresas.....	106

APÊNDICE

Apêndice A: Procedimento de degradação térmica do óleo de soja	120
Apêndice B: Amostra de óleo após processo degradativo	120
Apêndice C: Etapas reacionais da transesterificação seguida de decantação inicial.....	121
Apêndice D: Separação das fases - A após primeira etapa e B após segunda de transesterificação	121
Apêndice E: Hidrólise, decantação e separação das fases glicerinosas dos tratamentos.....	122
Apêndice F: Decantação após a primeira lavagem do éster metílico	122
Apêndice G: Equipamento Rancimat, modelo 743 (METROHM), conforme EN 14112 ANP (2014)	123
Apêndice H: Equipamento fluorímetro	123
Apêndice I: Motor ciclo diesel utilizado nos testes	124
Apêndice J: Resistências	124
Apêndice L: Alicates e Multímetro	125
Apêndice M: Balança.....	126
Apêndice N: Sistema completo de combustão.....	126
Apêndice O: Evaporador rotativo.....	127
Apêndice P: Reação de transesterificação e decantação do óleo degomado para a obtenção do efluente	128
Apêndice Q: Decantação da primeira e segunda lavagem dos ésteres, respectivamente	128
Apêndice R: Emulsão resultante da lavagem dos ésteres.	129
Apêndice S: Amostras de glicerina (A), mistura (B) e efluente (C).....	129
Apêndice T: Aquecimento para quebra de emulsão	130
Apêndice V: Preparo dos filmes biopoliméricos.....	131
Apêndice U: Amostras de efluente, glicerina e mistura analisadas em aspecto, respectivamente.	132

1 INTRODUÇÃO

A história do biodiesel começa com a criação do motor diesel no final do século XIX, quando Rudolf Diesel o projetou e desenvolveu para funcionar utilizando óleo vegetal *in natura* como combustível. Na época foi utilizado óleo de amendoim e o resultado foi, inicialmente, satisfatório (PARENTE, 2003). Rudolf Diesel, no último capítulo de seu livro, afirmou que: "O uso de óleos vegetais como combustível de motor pode parecer insignificante hoje, mas tais óleos podem tornar-se, no curso do tempo, tão importantes como o petróleo e os produtos de alcatrão e de carvão do presente". Na época, o intuito era estimular a autossuficiência energética das colônias africanas, com isso, Rudolf também realizou testes em locomotivas com óleo de mamona e óleos de animais, os quais apresentaram bons rendimentos (ZANIN, 2013).

Em 1920, foram observadas as principais dificuldades do uso de óleos vegetais: a elevada viscosidade e baixa volatilidade dos mesmos, acarretaram a formação de depósito de carbono e resíduos gordurosos nos bicos de injeção, causando assim uma combustão incompleta e conseqüentemente o desgaste do motor, além da emissão da acroleína, substância tóxica proveniente da queima da porção glicérica das moléculas que compõem o triacilglicerol. Nesta época, razões de ordem econômica, principalmente o maior custo, e menor disponibilidade frente aos recém desenvolvidos derivados do petróleo, também contribuíram para a substituição dos óleos pelo petróleo (MEHER, 2006).

Entretanto, tímidos estudos foram desenvolvidos no sentido de viabilizar o uso dessa matriz energética. Havia muitos problemas com sua utilização e naquele contexto era, economicamente, inviável dispor algum recurso para solucioná-los, pois as soluções sugeridas até então eram, um tanto, ineficientes ou acarretavam outros problemas (ADEWALE, 2015). Para superar as limitações de viscosidade e inflamabilidade dos óleos vegetais, sugeriu-se o craqueamento catalítico, a emulsificação do óleo, o craqueamento térmico, ou pirólise e também a transformação química, ou seja, a reação do óleo com álcool de modo a resultar numa mistura de ésteres e glicerina (LIMA et al., 2007; LIMA et al., 2008).

O biodiesel despontou assim, como uma opção bastante promissora, dentre as fontes alternativas que foram intensamente pesquisadas nas últimas décadas, isto ocorreu, pois este biocombustível apresenta-se como uma fonte

estratégica de energia renovável em substituição ao diesel mineral, mantendo parâmetros físicos e químicos similares a este, o que possibilita o seu uso nos motores do ciclo diesel existentes, quer seja puro ou misturado com diesel mineral dispensando alterações significativas nestas máquinas (LIMA et al., 2007).

O biodiesel apresenta, ainda, vantagens sobre o diesel mineral no que diz respeito a poder reduzir a emissão de poluentes no meio ambiente, bem como sua viabilidade econômica de produção frente aos outros combustíveis, como o diesel mineral (MAPA, 2015). A Tabela 1 apresenta algumas características complementares, usualmente atribuídas ao biodiesel em comparação com o diesel convencional.

Tabela 1: Propriedades complementares atribuídas do biodiesel ao óleo diesel

Características do biodiesel	Propriedades complementares
Características químicas apropriadas	Livre de enxofre e compostos aromáticos, alto número de cetanos, ponto de combustão apropriado, excelente lubricidade, não tóxico e biodegradável
Ambientalmente benéfico	Nível de toxicidade compatível ao sal ordinário, com diluição tão rápida quanto a do açúcar (<i>Departamento de Agricultura dos Estados Unidos</i>)
Menos poluente	Reduz sensivelmente as emissões de (a) partículas de carbono (fumaça), (b) monóxido de carbono, (c) óxidos sulfúricos e (d) hidrocarbonetos policíclicos aromáticos
Reduz aquecimento global	O gás carbônico liberado é absorvido pelas oleaginosas durante o crescimento, o que equilibra o balanço negativo gerado pela emissão na atmosfera
Economicamente atraente	Permite a valorização de subprodutos de atividades agroindustriais, aumento na arrecadação regional de ICMS, aumento da fixação do homem no campo e de investimentos complementares em atividades rurais

Fonte: MAPA, 2015

De acordo com a Legislação Federal, nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005, conceitua-se o biodiesel como “um combustível derivado de biomassa renovável para a utilização em motores de combustão interna por ignição por compressão ou, conforme regulamento, para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil” (BRASIL, 2005). Pode ser produzido através de óleos vegetais, gorduras de origem animal, e até óleos e gorduras residuais (BORUGADDA et al., 2012).

Quimicamente, o biodiesel constitui-se de ésteres alquílicos de ácidos graxos obtidos a partir de uma reação de transesterificação de triacilgliceróis, oriundos de óleos vegetais ou gorduras animais, com um agente transesterificante, sendo um álcool de cadeia pequena, e um catalisador, resultando assim, em ésteres alquílicos e glicerol (KNOTHE et al. 2005; MA, HANNA, 1999; FUKUDA et al. 2001).

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Obter e caracterizar biodieseis a partir de óleo de soja termicamente degradados durante diferentes intervalos de tempo em temperatura constante e compará-los com biodieseis industriais.

2.2 Objetivos Específicos

- Caracterizar as matrizes utilizadas para a obtenção dos biodieseis estudados;
- Fracionar o lote de óleo de soja comercial, matéria-prima base, em quatro outras amostras, considerando como o critério o tempo de exposição à degradação térmica;
- Avaliar as características físicas e químicas dos óleos após processo degradativo;
- Consolidar as condições estequiométricas tais como tempo reacional, consumo absoluto de metanol e catalisador, bem como o tempo de separação de fases;
- Sintetizar os ésteres metílicos em escala laboratorial, diferenciando-os através dos tratamentos realizados previamente no óleo de soja;
- Obter por meio industrial dois tipos de biodiesel com maior produção na região da Grande Dourados – MS, bem como suas condições reacionais;
- Avaliar o rendimento reacional do biodiesel e associá-lo ao tratamento;
- Verificar o rendimento e teor de metanol através do glicerol gerado nos tratamentos;
- Realizar a caracterização física e química dos biodieseis, conforme resolução vigente Agência Nacional de Petróleo e Biocombustíveis (ANP);
- Fracionar os ésteres metílicos contidos nos diversos tratamentos utilizando cromatografia gasosa;
- Avaliar a estabilidade a oxidação a 110°C dos tratamentos, mantendo um paralelo com o tempo de degradação e outros parâmetros físicos e químicos;

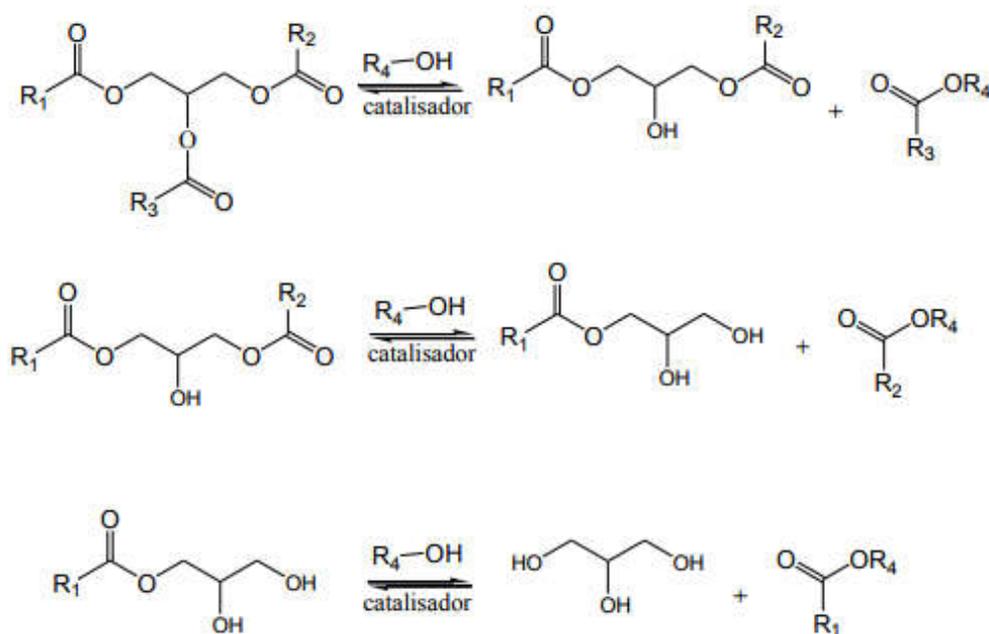
- Realizar a espectroscopia de fluorescência dos tratamentos em dois tempos distintos;
- Comparar duas técnicas de purificação do óleo reciclado: o químico e o físico, avaliando rendimento e o índice de acidez final;
- Obter filmes biopoliméricos a partir das glicerinas obtidas nos tratamentos e realizar um comparativo dos parâmetros com o filme utilizando glicerina P.A.;
- Realizar testes de combustão em misturas de biodiesel dos tratamentos e diesel em diversas proporções, avaliando consumo específico;
- Apresentar um possível meio de atenuação do problema da destinação a ser dada ao efluente gerado pela produção de biodiesel, introduzindo a proposta de políticas de produção mais limpa, de modo que seja feito o reuso do mesmo.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 PRODUÇÃO DE BIODIESEL

O uso de biodiesel como combustível vem crescendo aceleradamente no mundo inteiro, pois sua cadeia de produção tem um potencial promissor em vários setores, tais como, social, ambiental e tecnológico. O biodiesel abre oportunidades de geração de empregos no campo, valorizando a mão de obra rural, bem como no setor industrial empregando a mão de obra especializada na produção do combustível (MAPA, 2015). Quanto ao aspecto ambiental a contribuição é grande, visto que haverá uma redução significativa e quantitativa de níveis de poluição ambiental, pois o biodiesel está livre de enxofre e de compostos aromáticos, emite menor índice de particulados, como HC, CO e CO₂, não é tóxico, é biodegradável, além de ser oriundo de fontes renováveis (LEE, 2008) e, com isso, o mundo poderá se beneficiar com menor emissão de carbono. No que tange ao aspecto tecnológico, os testes de desempenho de motores realizados na década de 80 com uso de 100% de biodiesel mostraram-se bastante satisfatórios, pois não apresentaram problemas significativos (KNOTHE, 2005).

Na transesterificação de óleos vegetais, Figura 1, um triglicerídeo reage com um álcool (metanol ou etanol) na presença de um catalisador que pode ser ácido, básico, metálico ou biológico, produzindo uma mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos e glicerol, sendo que a mistura de ésteres é o que se denomina biodiesel (LIMA et al., 2007). A reação de transesterificação ocorre através de reações consecutivas e reversíveis (Figura 1). Nessa reação, são formados diglicerídeos e monoglicerídeos como compostos intermediários. Apesar da estequiometria geral da equação requerer três mols do álcool para cada mol de triglicerídeo, a reversibilidade das reações exige excesso de álcool no meio reacional para promover aumento no rendimento (MAGALHÃES, 2014).

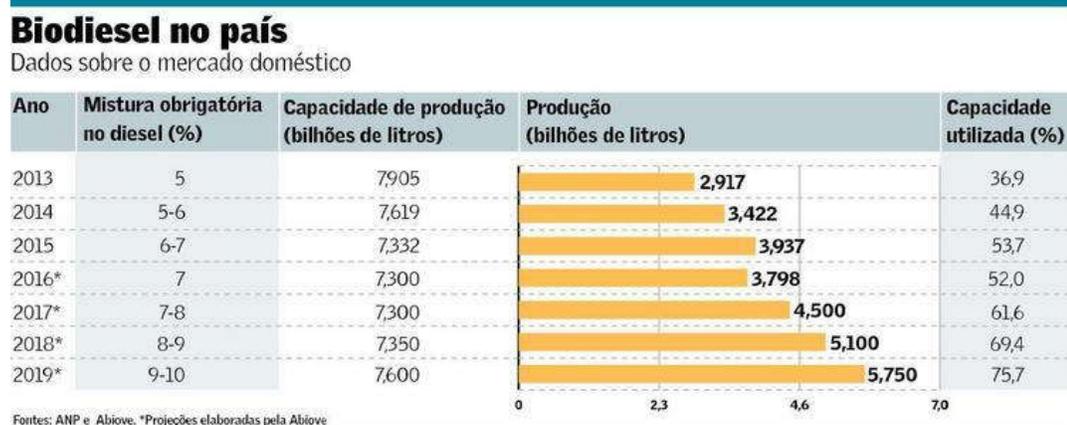
Figura 1: Transesterificação de triacilgliceróis

Fonte: MAGALHÃES, 2014

O álcool mais utilizado é o metanol, derivado do petróleo, devido às facilidades cinéticas que proporciona à reação. Entretanto, o Brasil é um dos maiores produtores de álcool etílico, oriundo da biomassa, no mundo e esse é um fator que estimula estudos de seu uso em substituição ao metanol (LIMA et al., 2007).

A produção de biodiesel no Brasil é necessária devido à obrigatoriedade do uso deste biocombustível em misturas com o diesel mineral (ANP, 2014), seguindo as proporções regulamentadas. Na Figura 2 observa-se um mapeamento dos últimos anos e uma projeção bienal da proporção de mistura ao diesel, capacidade de produção, produção real e capacidade utilizada (ANP 2016; ABIOVE, 2016).

Figura 2: Produção de biodiesel no Brasil e obrigatoriedade de mistura do biodiesel ao diesel

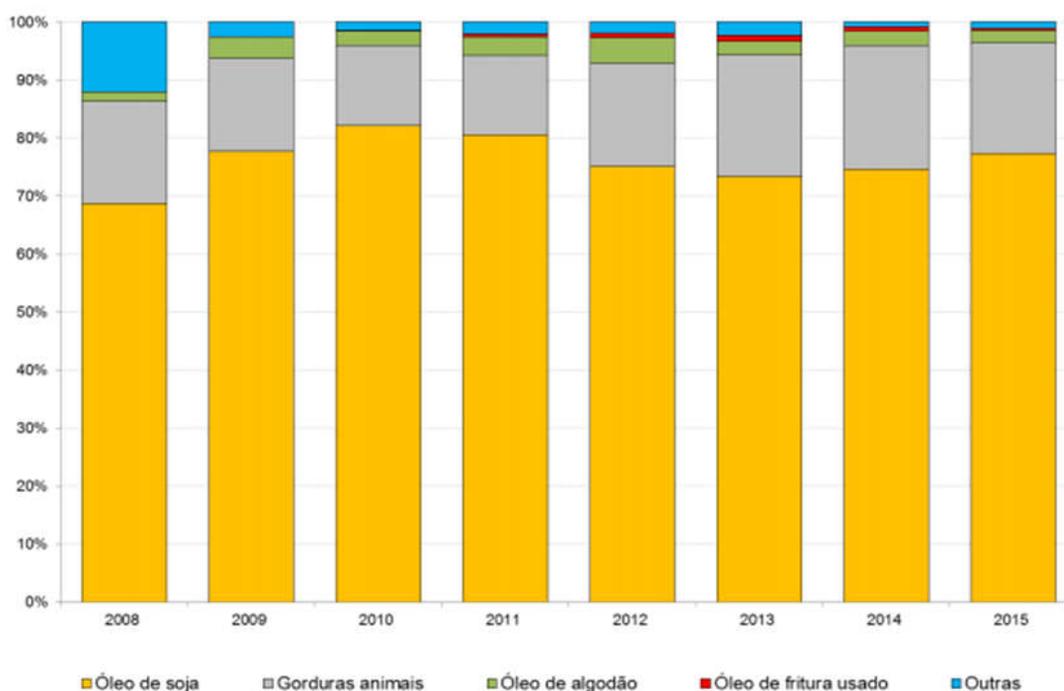


Fonte: ABIOVE, 2016

3.2 MATÉRIAS-PRIMAS

No Brasil, diversos estudos relacionados a utilização de óleos vegetais *in natura* em motores do ciclo Diesel foram realizados na década de 1980. Neste mesmo período foi solicitada e concedida a primeira patente sobre biodiesel, que tratava da obtenção de sucedâneo vegetal para combustíveis fósseis através do processo de transesterificação (PARENTE, 2003). Testes realizados obtiveram resultados satisfatórios, mas o aumento na produção de petróleo e a acentuada queda do preço do mesmo no mercado internacional, levou diversos países, inclusive o Brasil, a desarticularem diversos projetos para a produção e uso de energias alternativas (KNOTHE, 2005).

Figura 3: Monitoramento das matérias-primas utilizadas no processo produtivo do biodiesel brasileiro no período de 2008 a 2015



Fonte: ABIOVE, 2016

Em relação a matérias-primas para a produção de biocombustível, o Brasil tem uma biodiversidade enorme e isso lhe possibilita desenvolver em todo o território regiões produtoras de oleaginosas (PARENTE, 2003; CARDONE, 2003). As matérias-primas mais utilizadas na produção de tal produto no Brasil são os óleos de soja degomados, gordura animal e, como alternativa crescente nos últimos anos, a utilização de óleo reciclado de frituras. Contudo, o mais utilizado é o óleo de soja, conforme a Figura 3 (ANP, 2016; ABIOVE, 2016), que mostra, respectivamente, o crescente volume de óleo de soja usado como matéria-prima para a produção de biodiesel e também o percentual preponderante dos ésteres desse óleo na composição do biodiesel brasileiro, de 2008 até o ano de 2015.

Nota-se, por meio do cenário apresentado na Figura 3, a necessidade do uso de outras matérias-primas na produção de biodiesel que não ocorra concorrência com outros setores industriais, já outrora estabelecidos e consolidados, exemplos tem-se o alimentício, farmacêutico e cosméticos, devido principalmente ao valor agregado dos seus produtos finais.

Uma das dificuldades para alcançar a consolidação comercial do biodiesel é o alto custo destas matérias-primas, as quais compreendem cerca de 80% do preço final do biodiesel (RODRIGUES, 2011). Sendo que a composição química, qualidade e rendimento do biodiesel estão diretamente relacionados com os óleos e/ou gorduras utilizados no processo produtivo e cada matéria graxa apresentará sua composição típica de ácidos graxos, bem como suas características, influenciando assim toda a cadeia.

3.3 Óleos Degradados

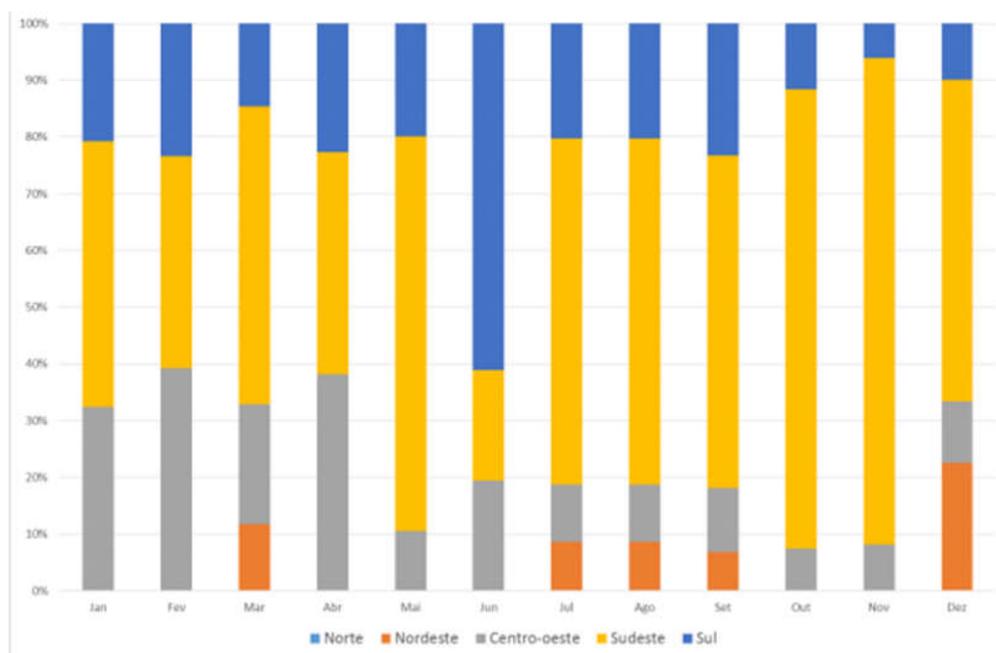
O Brasil não há regulamento que defina legalmente o monitoramento de descarte para óleos e gorduras no processo de fritura. As Normas que regulamentam a adequação de um óleo para o consumo no Brasil (NTA 50) prevêem alguns itens físicos e químicos para controle da adequação do óleo, assim como: índice de iodo, valor de peróxido e índice de acidez, no entanto não se referem aos óleos e gorduras de fritura (FREIRE, 2013).

As estimativas de coleta de Óleo Residual de Fritura (ORF) variam de 2,45 a 8,60 L per capita por ano. A média é de 4,85 L per capita por ano e, considerando que são em média 205 milhões de brasileiros (IBGE, 2015) e que

todo o óleo degradado gerado possa ser coletado, serão em torno de 995 milhões de litros/ano, prontos para serem convertidos em biodiesel. Caso 80% do óleo de fritura seja convertido em biodiesel, tem-se 875 milhões de litros/ano (875.000 m³/ano) deste biocombustível, um volume equivalente correspondente a cerca de 22% da produção acumulada de 3.937.232 m³ de biodiesel no Brasil em 2015 (ANP, 2015).

A busca por matérias-primas que consigam reduzir o custo operacional de produção de biodiesel, viabilizando um produto que seja economicamente viável para ser competitivo comercialmente em leilões da ANP, alavancou pesquisas com os óleos e/ou gorduras residuais, que são considerados uma excelente alternativa (OSAWA et al., 2010). O custo dessa matéria-prima pode ser cerca de 1,5 a 3 vezes mais baixo comparado aos óleos vegetais refinados. Para isso, é necessário avaliar o volume estimado de geração de óleos degradados e sua utilização para produção de biodiesel. Na Figura 4, tem-se o volume utilizado de óleos de fritura na produção de biodiesel que ainda é muito pequena.

Figura 4: Proporção de uso de óleos reciclados na produção de biodiesel por região brasileira no ano de 2015



Fonte: ABIOVE 2016

A região Sudeste é a que mais produz este tipo de biodiesel (Figura 4). Há uma certa desinformação por parte da população sobre o destino e a maneira de armazenamento, o que ocasiona grandes erros que terminam por contaminar o meio ambiente (SILVA et al., 2016). No entanto, alguns países fornecem manuais de boas práticas como recomendação na operação de fritura e procedimentos para análises, onde se controla a qualidade dos óleos, gorduras e alimentos fritos.

O descarte de óleos na rede de esgoto gera ao longo do tempo uma série de consequências negativas de ordem ambiental e econômica, como a mortandade da biota aquática e aumento dos custos com as obstruções constantes e com os tratamentos físicos e químicos nas Estações de Tratamento de Efluentes (ETEs) municipais. Não menos agravante ainda, são os lançamentos diretamente em aterros sanitários os quais podem impermeabilizar o solo. Em contato com os mananciais formam uma fase leve sobrenadante que impede a passagem de luz solar, o que é essencial a oxigenação a biota. Estes óleos descartados sofrem decomposição por microrganismos o que gera a produção de metano, principal composto que promove o aumento do efeito estufa (BERKENBROCK et al., 2009).

3.4 Degradação Lipídica

A fritura é uma alternativa eficiente e de baixo custo para preparação rápida de alimentos. Constitui um processo complexo no qual o alimento é submerso em óleo ou gordura quente que, ao agir como meio de transferência de calor, confere ao produto características agradáveis de cor, sabor e textura. Assim, o óleo ou a gordura de fritura, além de se incorporar ao alimento, modificando suas propriedades nutricionais e sensoriais, é um meio reutilizável de transferência de calor mais eficiente que o forneamento e mais rápido que a cocção em água (FREIRE et al., 2013).

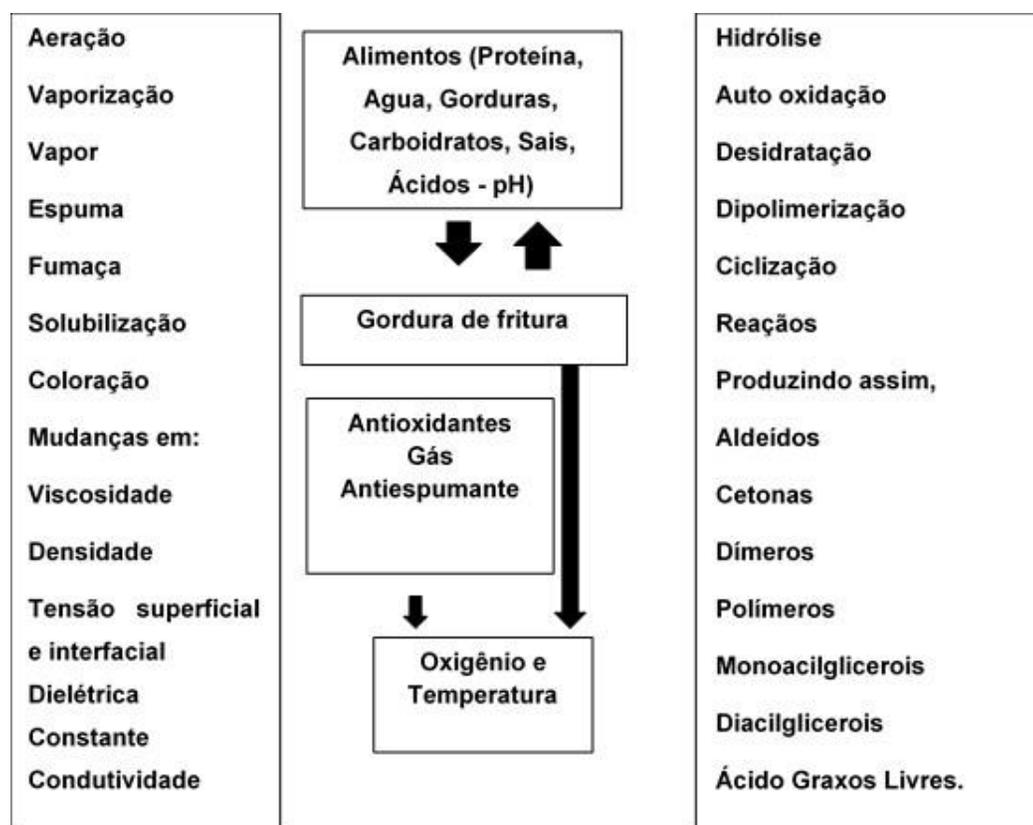
As mudanças físicas que ocorrem no óleo ou gordura durante o processo de fritura incluem: escurecimento, aumento na viscosidade, diminuição do ponto de fumaça e formação de espuma (SANIBAL; MANCINI FILHO, 2002).

As alterações químicas podem ser resumidas em três tipos diferentes de reações: os óleos e gorduras podem hidrolisar para formar ácidos graxos livres, monoacilglicerol e diacilglicerol, e/ou podem oxidar para formar peróxidos,

hidroperóxidos, dienos conjugados, epóxidos, hidróxidos e cetonas e/ou podem se decompor em pequenos fragmentos ou permanecer na molécula do triacilglicerol e se associarem, conduzindo a triacilgliceróis diméricos e poliméricos. As reações que ocorrem no processo de fritura foram esboçadas por Gertz (2000), de acordo com a Figura 5.

O mecanismo das alterações termooxidativas e hidrolíticas de um óleo usado para fritura é complexo, pois depende de uma série de parâmetros, tais como tipo de óleo, tempo e temperatura de fritura, relação superfície/volume do óleo, tipo de aquecimento e natureza do alimento a ser frito (MORETTO et al., 2002). A degradação durante um processo de fritura será tanto maior quanto mais prolongado for o período de utilização do óleo e/ou da gordura e quanto maior for sua insaturação (JORGE, 2005).

Figura 5: Transformações químicas e físicas no processo de fritura



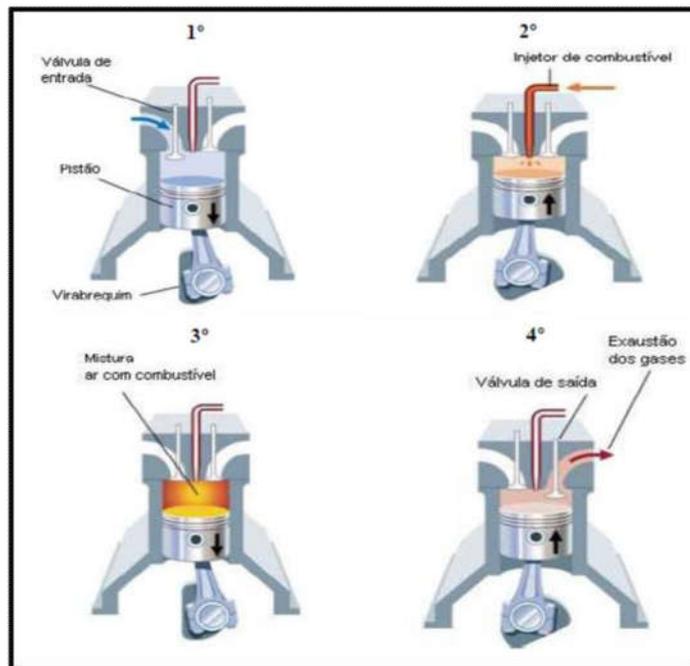
Fonte: GERTZ, 2000.

3.5 COMBUSTÃO DE MISTURAS DE BIODIESEL E DIESEL EM MOTOR DE CICLO DIESEL

Os motores de combustão interna possuem configurações básicas, dentre elas, a que se destaca é o motor de ignição por compressão que possui maior eficiência térmica. Nos motores de ciclo diesel o combustível que adentra no cilindro é consumido logo após a injeção, superando as limitações impostas pela detonação do ciclo de Otto, assim os motores do tipo diesel podem operar com valores elevados de taxa de compressão, alcançando patamares superiores de eficiência térmica. Além desta vantagem, que acarreta um menor consumo de combustível, os motores diesel também gozam de uma excelente reputação no que diz respeito a durabilidade. Deste modo verifica-se a utilização deste equipamento em praticamente todos os setores da economia desde a geração de eletricidade até o transporte (BUENO, 2006).

No Brasil, o órgão responsável pelo Biocombustível, é a ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, tem aumentado gradativamente a quantidade de biodiesel presente no diesel disponível nos postos de combustíveis. Atualmente, estão presentes 10%, em volume, de biodiesel no diesel presente no bico da bomba de postos de combustíveis de acordo com a lei Nº 13.263 de 01 de março de 2018.

O ciclo de um motor diesel é mostrado na Figura 6 onde a descida do pistão não aspira o combustível, somente ar puro entra no cilindro e quando o pistão se desloca para cima, apenas esse ar sofre compressão. A compressão interna no cilindro atinge um grau muito mais elevado que os motores a gasolina (suas taxas de compressão vão de 14:1 a 25:1). Em conseqüência, a temperatura do comprimido eleva-se consideravelmente chegando a ultrapassar os 700°C. A medida que o pistão se aproxima do limite máximo de seu cursor, um fino jato de combustível é impulsionado para o interior do cilindro. Devido a alta compressão, o ar fica superaquecido que, ao receber o combustível, faz com que ele entre em combustão espontânea, dispensando a presença de vela de ignição.

Figura 6: Ciclo de um motor Diesel

Fonte: KONDER, 2016

Como, no motor diesel, o volume de ar aspirado para o interior do cilindro é sempre o mesmo, a velocidade da máquina é controlada apenas pela quantidade de combustível fornecida pelo injetor. O motor diesel permite adaptações para funcionar com praticamente qualquer tipo de combustível, desde óleos vegetais, até o gás natural e a gasolina de alta octanagem.

Segundo ANTARES e BLANCA (1980), a Figura 6 pode ser explicada em 4 tempos.

1º Admissão: estando a válvula de admissão aberta, o pistão desloca do ponto morto superior (PMS) até o ponto morto inferior (PMI), fazendo com que o pistão admita ar pela sucção, até a chegada do PMI. E dada a primeira volta do ciclo na árvore virabrequim

2º Compressão: a válvula de admissão por onde entra o ar, se fecha o pistão se eleva do PMI ao PMS. Como o ar não pode sair pelos orifícios fechados, é comprimido até subir o pistão ao PMS. A árvore virabrequim completa a segunda meia volta do ciclo.

3º Expansão (trabalho): ao finalizar a compressão do ar, o bico injetor introduz uma pequena quantidade de diesel, finamente pulverizado que, ao

entrar em contato térmico com o ar em alta temperatura, se inflama, produzindo a combustão do mesmo. Devido a essa combustão, a temperatura dos gases se eleva entre 1500 e 2000°C, produzindo um aumento de pressão. Ao exercer-se esta pressão sobre a cabeça do pistão, este é empurrado para baixo até o PMI, efetuando o percurso do trabalho. Este é o único tempo em que a árvore virabrequim recebe impulso. A árvore virabrequim completa a terceira meia volta.

4º Escape: finalizando o percurso de trabalho, o cilindro se encontra cheio de gases queimados provenientes da combustão, sendo necessário expulsá-lo para deixar limpo o cilindro para que possa se repetir o ciclo. Para isso a válvula de escape é aberta e o pistão é empurrado pela árvore virabrequim para cima, expulsando os gases queimados ao exterior. Ao chegar ao PMS se fecha a válvula de escape, se abre a válvula de admissão e o ciclo torna a se repetir. A árvore virabrequim completa a quarta meia volta do ciclo.

Dado a importância já citada do biodiesel, é de interesse da ANP ter percentuais cada vez maiores deste no diesel, entretanto é de fundamental importância o conhecimento de seu comportamento em serviço, para enfim, com segurança, utilizá-los.

3.6 FILMES BIOPOLIMÉRICOS

Com o crescimento das indústrias, a variedade de polímeros sintéticos foi crescendo, implicando num grande número de processos para sua produção, sendo um dos grandes problemas causados pelos polímeros sintéticos, a questão ambiental. Advindos do petróleo, levam inúmeros anos para decomposição, sendo danosos ao meio ambiente, e potencialmente nocivos à sustentabilidade, tornando-se um grave problema ambiental (ANDRADE-MOLINA et al, 2013). Diversos polímeros naturais de diferentes fontes renováveis, como milho, batata, mandioca, arroz, celulose; ou ainda, advindos de fontes animais, como a quitosana, proteínas de diversos animais (BRITO et al, 2011; LUCHESE et al, 2015).

Os biopolímeros, em sua ampla maioria, têm alta disponibilidade na natureza, baixo custo, possuem boa organização celular, logo, são capazes de produzir diversos materiais bem resistentes, são biodegradáveis e, ainda, comestíveis (DICASTILLO, 2013). Polímeros biodegradáveis e de fontes renováveis podem ser uma alternativa saudável para redução desse impacto negativo (RESTREPO-FLÓREZ et al., 2014). Novas abordagens para técnicas de armazenamento, incluindo o desenvolvimento de coberturas comestíveis ou embalagens como filme, mostraram grande potencial e têm atraído a atenção de muitos pesquisadores (CHIUMARELLI; HUBINGER, 2014; ZHANG et al., 2014; JARAMILLO et al, 2015; FAI et al, 2016; SORADECH et al, 2017; PODSHIVALOV et al, 2017).

A preparação desses filmes biopoliméricos é realizada a partir de seus principais componentes biodegradáveis, tais como: lipídios, plastificantes, proteínas e polissacarídeos. Outros produtos, como antioxidantes e antimicrobianos podem ser adicionados de acordo com as necessidades de utilização das coberturas (LUCHESE et al., 2015). Dependendo do tipo de cobertura filmogênica, altas cargas mecânicas são necessárias para que se obtenha uma cobertura capaz de agregar resistência à tração e alongamento na ruptura elevados. Nesse contexto, os plastificantes conferem aos filmes biopoliméricos propriedades mecânicas essenciais para que essas características sejam bem aparentes e ofereçam uma boa aderência do biofilme (JOST et al., 2014; LAGARÓN et al., 2016). As propriedades das coberturas comestíveis à base de emulsão dependerão, em partes, dos compostos

utilizados na matriz polimérica. Daí a necessidade de conhecimento de diversas matrizes poliméricas e sua interação com os métodos de preparação (GALUS; KADZI, 2015).

Para a obtenção destes filmes biopoliméricos o processo de casting é uma das técnicas mais utilizada. Essa técnica consiste em depositar um volume conhecido de solução filmogênica num suporte de área específica, que permite, entre outras coisas, controlar a espessura (GUTIERREZ et al., 2015b).

Outros componentes utilizados, também considerados por apresentar efeito plastificantes são os lipídeos. Estes materiais quando adicionados nas soluções filmogênicas de filmes e coberturas atuam como estabilizantes de emulsões, modificadores de processo de cristalização, veículo de aromas, lubrificantes entre as cadeias poliméricas, agentes de relaxação e como reforçador de brilho (ARAÚJO-FARRO, 2008).

3.7 PLASTIFICANTES

Os plastificantes são substâncias com alto ponto de fusão e baixa volatilidade. Quando adicionados a outro material provocam mudanças nas propriedades físicas, químicas e mecânicas dos mesmos. Os plastificantes mais utilizados na elaboração dos filmes biopoliméricos a partir de proteínas ou polissacarídeos são os polióis como glicerol, sorbitol ou uma mistura destes nas blendas das soluções filomogênicas (GENNADIOS et al., 1994). Entre os plastificantes compatíveis com água a glicose, sacarose, xilol, sorbitol e glicerol, que tem efeito plastificante sobre as propriedades de materiais poliméricos com alta temperatura de transição vítrea, especialmente filmes a base de biopolímeros (CHANG et al., 2006).

Os plastificantes aumentam a flexibilidade de um polímero e, conseqüentemente, melhoram sua processabilidade. Segundo Al-Hassan e Norziah (2012), sem a adição de plastificantes, os filmes de amido são altamente quebradiços quando secos em condições ambientais. Esses plastificantes são pequenas moléculas, que, em sua extensa maioria, apresentam caráter hidrofílico, ou seja, de natureza química similar à do polímero usado na constituição do filme (SANTACRUZ et al., 2015).

O glicerol, glicerina ou propanotriol, é um composto orgânico pertencente ao grupo álcool, cuja fórmula química é $C_3H_5(OH)_3$. É líquido à temperatura ambiente (25°C), higroscópico, inodoro, viscoso, de sabor adocicado e completamente solúvel em água e álcool (MARTIN; RICHTER, 2011). Segundo Liu e Han (2005), filmes de amido sintetizados sem a presença de um plastificante apresentam uma estrutura bifásica, ou seja, uma fase rica em amilose e outra rica em amilopectina, tornando os filmes bastante quebradiços e rígidos. A presença do plastificante promove a interrupção da formação da dupla hélice da amilose com fragmentos de amilopectina, reduzindo de fato, a interação entre eles, formando filmes mais flexíveis. Laohakunjit e Noomhorm (2004) estudaram o uso de sorbitol e glicerol em filmes de amido de arroz e observaram que a adição desse amido com 30% de amilose promoveu homogeneidade, claridade, aspecto liso e menos impurezas insolúveis quando comparados aos filmes sem plastificante. Ainda segundo os autores, a alongação e maciez dos filmes cresciam linearmente com o aumento da concentração dos plastificantes. Osés et al. (2009) sintetizaram filmes com a

presença de glicerol e do sorbitol na matriz polimérica de proteína de soro de leite e concluíram que o glicerol era o plastificante mais eficiente, pois proporcionava filmes mais estáveis, flexíveis e menos frágeis em diferentes umidades relativas.

3.8 PURIFICAÇÃO DO BIODIESEL

Para o procedimento de purificação úmida do biodiesel é necessário um solvente numa quantidade de pelo menos 4% do volume total a ser tratado de ésteres alquílicos. Para Cavallari (2012), a água é o solvente mais utilizado para esse fim, pois tanto a glicerina quanto o álcool são altamente solúveis em água garantindo bons resultados, isso se dá também devido ao baixo custo e a relativa simplicidade do processo. Uma vez misturada a água ao biodiesel, ele passa por um processo de decantação para a total separação de fases e posteriormente de secagem, para que então possa ser dado o seguimento no ciclo de produção e comercialização.

As impurezas, por serem na sua maioria polares, ficam todas presentes na água de lavagem, que nesse ponto se tornou um efluente que precisa de tratamento para que possa ser descartado conforme resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Esse tratamento não consiste em algo simples, pois o efluente é constituído por uma grande gama de elementos físico-quimicamente diferentes entre si, o que acaba por gerar a necessidade de um setor específico nas indústrias, demandando de grande quantidade de recursos financeiros por parte das mesmas para que sigam a legislação de descarte de efluentes em águas correntes.

3.9 GLICEROL

A glicerina é um subproduto do processo de transesterificação, que devido a afinidade química acaba por carregar a maioria das impurezas presentes na reação. De acordo com Mendes e Serra (2012), ela representa 10% do produto total da transesterificação, e vem acompanhada por água, metanol e material orgânico, o que lhe confere um baixo valor comercial, despertando a necessidade de um processo de purificação para que adquira um maior valor agregado, considerando-se que a sua proporção na produção representa um

valor relativamente alto, podendo ser ainda maior do que o previamente esperado.

A glicerina é um composto de grande aplicação industrial, principalmente em fármacos e cosméticos, sendo que ela possui especificações diversas para cada fim (MENDES; SERRA, 2012). Para que essas especificações sejam atingidas, existem atualmente diversas maneiras de purificá-la, e.g. por combustão ou hidrólise e destilação, sendo que utilizando esses métodos é possível que se atinja uma pureza de aproximadamente 95% na glicerina.

3.10 POLÍTICAS DE PRODUÇÃO MAIS LIMPA (P+L)

A criação de políticas de produção mais limpa tem despertado interesse por parte de nações e governos devido a crescente preocupação com as questões ambientais. Essas políticas compõem uma metodologia que propõe aplicação continuada de uma estratégia ambiental preventiva e integrada aos processos e produtos, a fim de aumentar a eficiência e reduzir os riscos a sociedade e ao meio ambiente, além de minimizar os desperdícios, reduzir custos e alavancar o potencial inovador da organização, visando ganhos de competitividade e a otimização dos processos industriais (WERNER et al., 2016).

A P+L é uma ferramenta capaz de reduzir impactos identificados nos processos e na atividade, além de proporcionar benefícios financeiros e na imagem da empresa. Sendo que o produtor que deseja trabalhar dentro de um conceito de ecoeficiência, ou seja, que quer produzir “mais e melhor com menos recursos”, deve considerar a gestão ambiental como um compromisso para conservar o meio ambiente e limitar as descargas poluentes, além de proporcionar maior segurança no trabalho (ROSSI; BARATA, 2009).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATÉRIAS-PRIMAS

Óleo de soja (48 L) da marca Soya (código de rastreabilidade é 0415 B 12: 499 RND 244728) foi adquirido do comércio local. Sua caracterização, degradação e produção de biodieseis a partir dos mesmos ocorreu até 50 dias da data de produção.

Óleo reciclado (50 L) foi fornecido por um produtor de biodiesel local. O mesmo foi comercializado por cooperativas que organizam a coleta em pontos de origem nas cidades de São Paulo e Curitiba. As condições de armazenamento na origem são desconhecidas, mas o transporte foi realizado em caminhões tanques e após chegar no destino o mesmo foi descarregado e armazenado em tanques de aço carbono até a etapa de tratamento para ser transformado em biodiesel.

Óleo de soja degomado foi obtido a partir da remoção fosfatídeos solúveis em água de uma esmagadora de soja localizada em Ponta Porã, MS. O armazenamento na origem ocorreu em tanques de aço carbono. O transporte foi realizado em caminhão tanque e no destino, após o descarregamento, também foi armazenado em tanques de aço carbono, até sua transformação em biodiesel.

As amostras das matérias-primas descritas foram representativas de um único lote, as mesmas foram armazenadas em frascos âmbar a 20°C no intuito de evitar reações oxidativas. As amostras dos óleos foram caracterizadas através de diferentes parâmetros conforme a Tabela 2.

Tabela 2: Parâmetros físico-químicos e metodologia correspondentes utilizados na caracterização das matérias-primas.

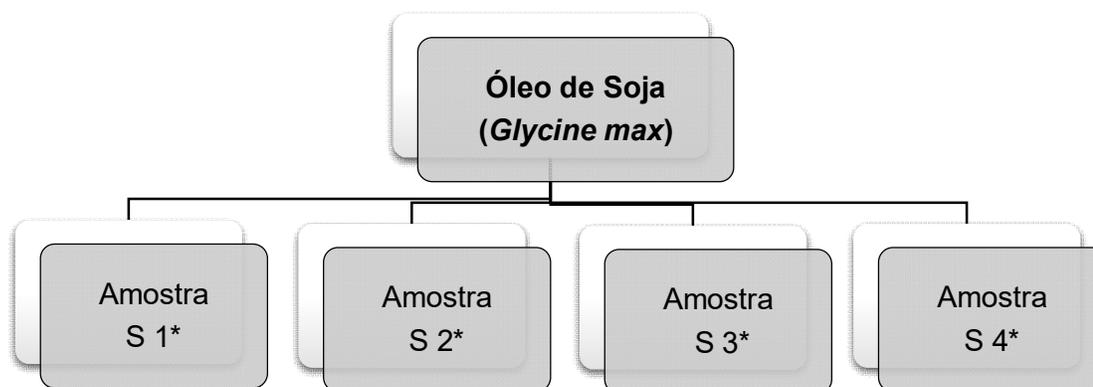
Parâmetro	Metodologia
Índice de Acidez	AOCS – Ca 5a 40
Índice de Iodo	EN 14111
Teor de Água	NBR 15531
Teor de Sabões	Volumetria ácido-base
Impurezas	Centrifugação

A caracterização descrita anteriormente foi baseada em pontos considerados importantes na síntese reacional de ésteres metílicos, como interferentes que reduzem o rendimento como exemplo água, sabões e impurezas gerais, o parâmetro índice de acidez é essencial não somente ao rendimento, mas também ao cálculo base dos demais insumos que devem ser utilizados na transesterificação.

4.2 DEGRADAÇÃO TÉRMICA DO ÓLEO DE SOJA COMERCIAL

O óleo de soja comercial foi fracionado em quatro amostras como observa-se no Figura 7.

Figura 7: Fracionamento da amostra de óleo de soja



*S1 - Óleo sem nenhum tratamento térmico (branco); S2 - Óleo degradado termicamente durante 1 h; S3 - Óleo degradado termicamente durante 3 h; S4 - Óleo degradado termicamente durante 5 h.

A amostra do óleo denominada S1 corresponde ao óleo vegetal sem nenhum tratamento térmico objetivando realizar a função de um padrão branco. As amostras S2, S3 e S4 foram degradadas termicamente. O processo de degradação foi realizado em bancada laboratorial através de um béquer de 2 L, placa de aquecimento e agitação magnética (Apêndice A). A temperatura utilizada no processo degradativo foi de $175 \pm 2^{\circ}\text{C}$. Neste estudo selecionou-se tal temperatura, pois segundo Osawa (2010) e colaboradores a faixa de

temperatura de 175 a 185°C é reportada como temperatura máxima do meio de fritura e a ANVISA estabeleceu que esta não deve ultrapassar os 180°C.

A amostra S2 (Apêndice B) foi degradada durante 1 h, a amostra S3 foi estabelecido o tempo de 3 h e a S4 foi exposta a 5 h de degradação térmica.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS ÓLEOS DEGRADADOS

Após o processo de degradação térmica do óleo de soja descrito no tópico anterior, as amostras S1, S2, S3 e S4 foram caracterizadas através do índice de acidez (AOCS – Ca 5a 40).

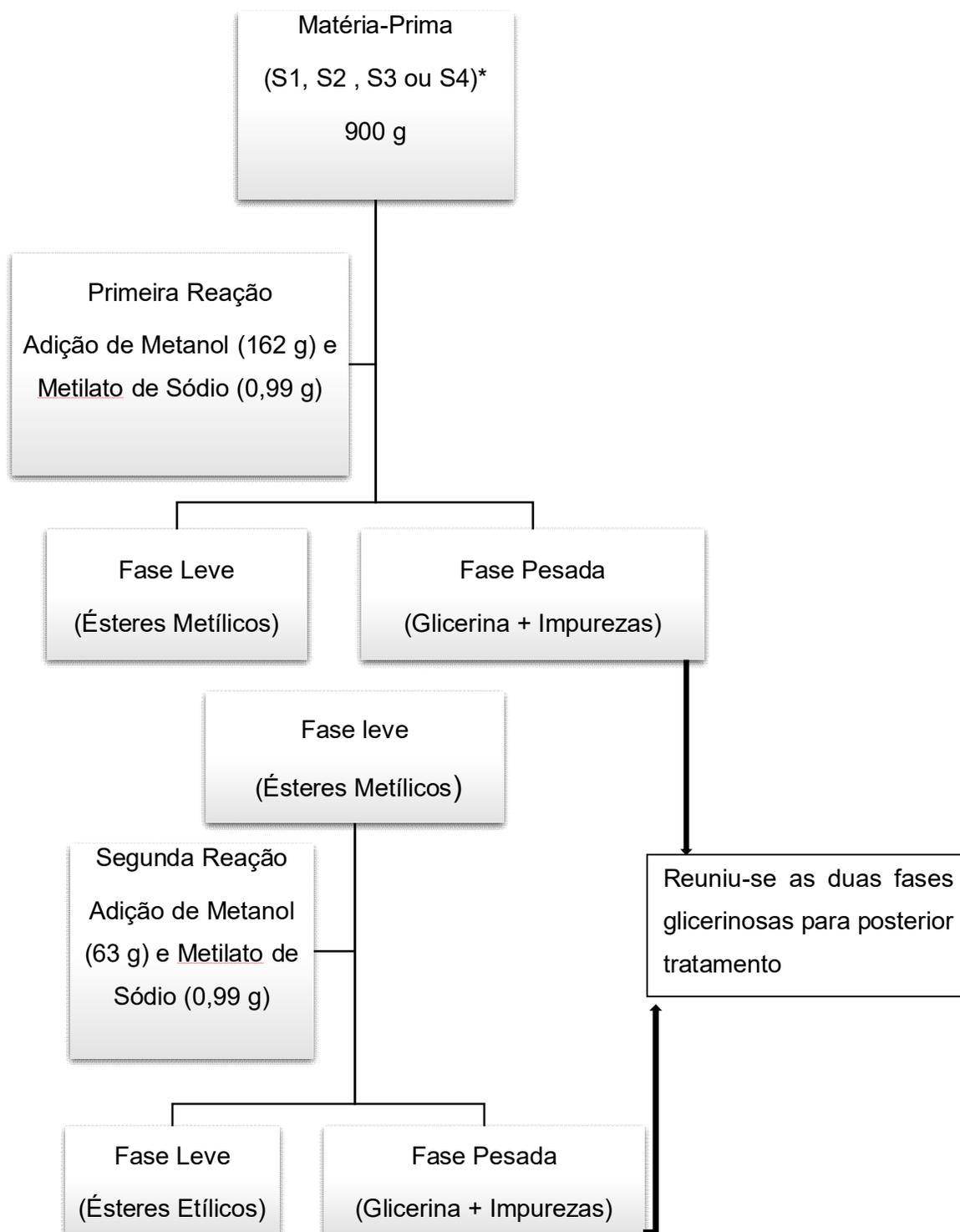
4.4 OBTENÇÃO DOS ÉSTERES ALQUÍLICOS DE ÓLEO DE SOJA POR TRANSESTERIFICAÇÃO

A reação de transesterificação realizou-se em duas etapas com o objetivo de obter-se uma reação com uma maior taxa de conversão dos triacilgliceróis em ésteres alquílicos (Figura 8). Como agente de transesterificação foi utilizado o álcool metílico (VETEC, pureza 99,5% e massa específica 0,79 g/cm³). A catálise utilizada foi homogênea e básica, através do metilato de sódio solução em 70% de metanol (EVONIK, Pureza 30% e massa específica 0,90 g/cm³). As sínteses reacionais foram realizadas em bancada laboratorial através de placa de aquecimento, vidrarias e agitação magnética (Apêndice C).

O consumo absoluto baseado na estequiometria reacional para o metanol foi de 108,33%, sendo que na primeira reação utilizou-se 50% e na segunda reação 58,33%. A proporção de catalisador utilizada (0,11%) foi baseada na acidez da amostra de óleo de soja antes da degradação térmica, sendo a mesma empregada nas duas etapas reacionais. A quantidade proporcional de metanol e a proporção de metilato de sódio tiveram como base de cálculo massa inicial da matéria-prima.

As sínteses reacionais foram realizadas utilizando as amostras S1, S2, S3 e S4. O tempo reacional estabelecido foi de 60 min. nas duas etapas. A temperatura foi controlada em 60°C, respeitando assim o ponto ótimo da transesterificação (55 – 60°C) e o ponto de ebulição do metanol 65°C.

Figura 8: Etapas de transesterificação realizadas nas amostras S1, S2, S3 e S4.



* Descrição mencionada na Figura 7

Uma etapa importante que antecede a reação de transesterificação realizada neste trabalho foi o preparo do metanol e metilato de sódio, após a pesagem da quantidade ideal, os dois foram misturados com o intuito de serem adicionados ao mesmo tempo ao óleo proporcionando assim uma reação mais efetiva devido a maior superfície de contato entre os reagentes e catalisador e também minimizando reações paralelas entre o óleo e o metilato de sódio.

4.5 SEPARAÇÃO DAS FASES DO MEIO REACIONAL

Após a primeira etapa, o meio reacional foi transferido a um funil de separação e através da diferença de densidade entre os ésteres metílicos e a fase glicerínica houve a separação por decantação (Apêndice D). O tempo de decantação estabelecido foi de 2 h, em seguida a fase glicerínica foi drenada e segregada.

Na segunda decantação foi utilizado um tempo de 12 h, superior ao da primeira. Na última decantação requer um tempo superior ao da primeira, devido a menor quantidade de glicerina formada (Apêndice D) e para minimizar a interferência de impurezas na fase leve dificultando assim a purificação dos ésteres e comprometendo rendimento reacional. A fase glicerínica oriunda desta etapa foi reunida com a da primeira reação como pode ser observado na Figura 7. Através das massas obtidas da glicerina, calculou-se o rendimento bruto.

4.6 TRATAMENTO APLICADO A GLICERINA

Como relatado no tópico anterior, as fases glicerínicas oriundas da primeira e segunda reação foram reunidas, o objetivo principal foi realizar uma purificação no intuito de obter uma melhoria no grau de pureza. As principais impurezas que são carregadas para a glicerina são o excesso de metanol e o sabão formado por reações paralelas. A primeira impureza é devido a fortes interações químicas que ocorrem e a segunda devido ao efeito tensoativo do sabão.

O primeiro tratamento realizado na glicerina foi a evaporação do metanol. O processo consistiu no aquecimento da glicerina a 110°C durante 30 min. Calculou-se o teor de metanol em cada uma das amostras de glicerina (Apêndice E) oriundas da transesterificação dos óleos S1, S2, S3 e S4.

A característica tensoativa do sabão acarreta o carregamento deste para a glicerina, mediante isto, uma etapa de tratamento muito importante é a hidrólise, esta foi realizada através da adição de ácido clorídrico (VETEC, pureza 37% e massa específica $1,19 \text{ g/cm}^3$) sob temperatura de 65°C , agitação constante. Após 30 min. o meio reacional (Apêndice E) foi transferido a uma proveta de 100 mL, onde ocorreu a decantação durante 12 h. A fase leve consistia no ácido graxo livre a fase pesada da glicerina (Apêndice E). Depois da hidrólise, realizou-se o sistema de remoção dos ácidos graxos e sais onde por meio de um funil de separação, conseguiu-se separar as impurezas e as glicerinas.

O processo de caracterização das amostras tratadas de glicerina foi separado em partes, sendo a análise visual de cada glicerina como o primeiro processo. Nesse método foi analisada sua coloração e viscosidade. Por conseguinte, a segunda caracterização foi dada pela medição da densidade através da relação massa-volume. Em todas as amostras foi utilizado o mesmo volume de 10 mL e calculadas em duplicatas. Ambas possuíram uma temperatura de $20 \pm 0,02^\circ\text{C}$. Foram determinadas a alcalinidade livre e combinada utilizando método volumétrico titulometria de neutralização. Realizou-se a caracterização da massa específica (massa /volume), do teor de sabões (volumetria ácido-base) e do índice de acidez (AOCS – Ca 5a 40).

4.7 OBTENÇÃO DOS FILMES BIOPOLIMÉRICOS

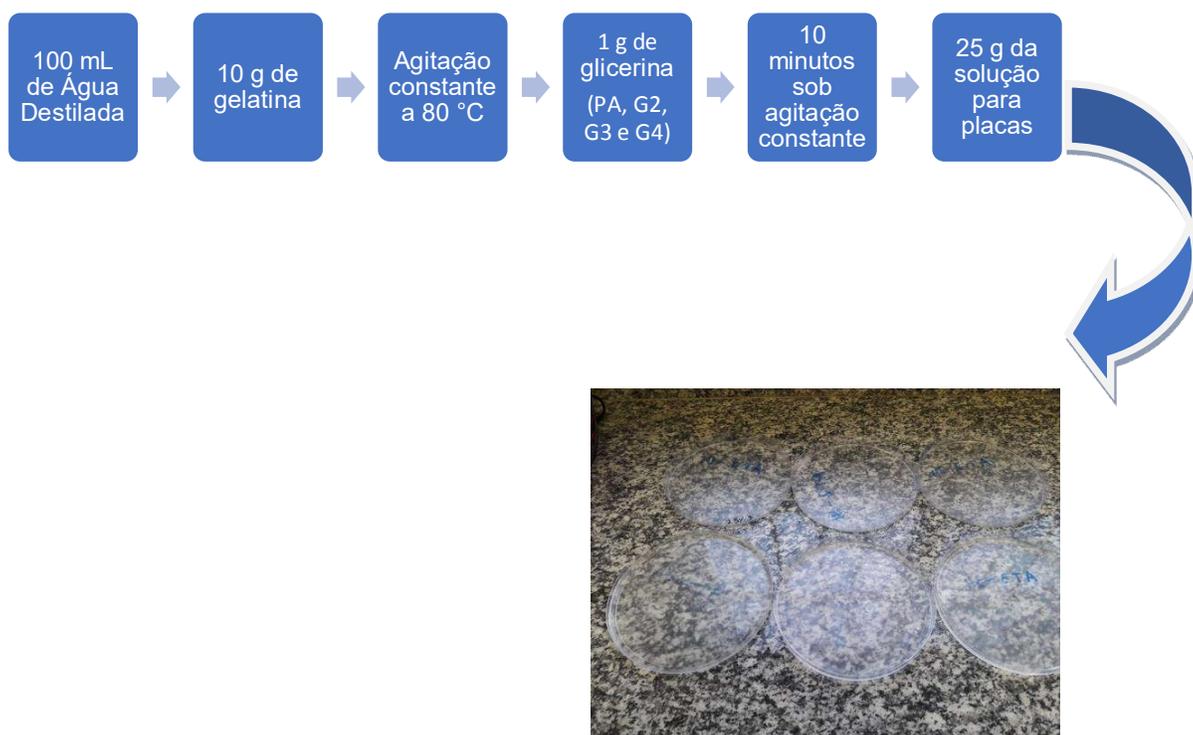
Após o tratamento das glicerinas as mesmas foram destinadas a elaboração dos filmes biopoliméricos, foi utilizada a técnica de casting, onde cada solução dos filmes foi preparada em triplicata. Partiu-se da gelatina como uma matriz de base protéica, o objetivo foi testar os tipos de glicerinas obtidas a partir da obtenção de biodiesel e comparar os resultados com a glicerina PA (pureza analítica).

Inicialmente para o preparo da dispersão, foram separadas as glicerinas oriundas dos tratamentos 2, 3 e 4, denominadas de G2, G3 e G4. Em um bquer de 250 mL foi acrescentado 100 mL de água destilada sob agitação suave e constante em seguida foi adicionada 10 g de gelatina deixando por 10 min. em banho térmico a 80°C e posteriormente adicionou-se 1 g de glicerol PA (Pureza Analítica). Com o pH ajustado para 11 com adição de NaOH 1 mol.L^{-1} utilizando pHmetro de bancada (modelo QUIMIS, São Paulo, Brasil), em seguida

transferiu-se 25 g da solução filmogênica em placas de Petri de policarbonato com diâmetro de 15 cm e submetida a secagem a temperatura de 25 °C em bancada laboratorial (Apêndice V). Após a secagem, os filmes foram armazenados por 48 h em dessecadores mantidos a $25 \pm 2^\circ\text{C}$ e umidade relativa de $55 \pm 2\%$.

O procedimento foi repetido substituindo a glicerina PA, pelas glicerinhas G2, G3 e G4 como pode ser observado no esquema da Figura 9.

Figura 9: Etapas para obtenção dos filmes biopoliméricos



4.8 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES BIOPOLIMÉRICOS

Os métodos utilizados para avaliação das propriedades dos filmes biopoliméricos são adaptados dos métodos tradicionais aplicados aos materiais sintéticos, levando em consideração, a sensibilidade, umidade relativa e a temperatura, que estão envolvidas com os biofilmes (GUILBERT; BIQUET, 1995).

As propriedades dos filmes estão relacionadas com as interações entre as moléculas dos componentes que formam a matriz polimérica e o componente estrutural ou reforço. O uso de filmes para uma determinada aplicação vai depender de suas propriedades mecânicas, de barreira a gases, permeabilidade ao vapor de água, térmicas, ópticas e transparência.

4.8.1 Solubilidade em Água

A solubilidade em água foi determinada segundo a metodologia adaptada de Gontard et al. (1994). Discos de cada amostra de filme, com 2 cm de diâmetro, foram previamente pesados, levados a estufa a 105°C até peso constante (matéria seca inicial) e imersos em 50 mL de água destilada.

O sistema foi mantido sob agitação a 50 rpm, em incubadora com agitação (Cientec, CT – 712 RNT) a 25°C por 24 h. Após este período os discos foram retirados da água e levados novamente a estufa a 105 °C até que atingissem peso constante novamente (matéria seca final).

A solubilidade do filme foi representada pelo total de matéria solúvel dissolvida em água, tendo sido calculada através da Equação 1.

$$S = \frac{(m_i - m_f)}{m_f} \times 100 \quad \text{Equação 1}$$

Onde: S = solubilidade em água (%), m_i = massa inicial da amostra (g), m_f =massa seca final da amostra (g).

4.8.2 Cor

A coloração dos filmes foi analisada utilizando um colorímetro Konica Minolta (Modelo CR – 400 \ CR 410), operando em D65 (luz do dia) e usando os parâmetros de cor CIE (L^* , a^* , b^*) segundo Pizato et al. (2013). Os parâmetros

a^* , b^* e L^* foram determinados sobrepondo-se os filmes sobre um padrão branco. Sendo que L^* mede a luminosidade variando de 0 (preto) a 100 (branco) e cromaticidade verde-vermelha (a^*) e azul-amarela (b^*). As determinações foram realizadas em triplicata após a calibração do colorímetro com um fundo padrão branco. A coloração foi determinada através da Equação 2, de acordo com Hunterlab (1997).

$$\Delta E^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad \text{Equação 2}$$

4.8.3 Permeabilidade ao Vapor de Água (PVA)

A permeabilidade ao vapor de água (PVA) foi determinada em triplicata pelo método gravimétrico da ASTM (2000a). Os filmes foram selados em células, com área de permeação de 0,13 m², contendo CaCl₂ anidro (0% UR). As células foram acondicionadas em dessecador contendo solução saturada de cloreto de sódio (75% UR). A massa da célula foi verificada em intervalos de 24 h, durante 7 dias. A permeabilidade ao vapor de água foi calculada através da Equação 3.

$$PVA = \frac{\Delta w}{tA} \cdot \frac{x}{\Delta P} \quad \text{Equação 3}$$

Onde: PVA = permeabilidade ao vapor de água g mm dia⁻¹ kPa⁻¹ m⁻²; Δw = ganho de massa pela célula (g); L = espessura inicial do filme (mm); t = tempo de armazenamento (dias); A = área do filme exposta (m²); ΔP = diferença de pressão parcial (kPa).

4.8.4 Espessura

A espessura dos filmes biopoliméricos foi medida utilizando-se um micrômetro externo (DIGIMES, São Paulo, Brasil), representando a média aritmética dos valores de cinco medidas adotadas aleatoriamente em diferentes pontos dos mesmos.

4.9 PURIFICAÇÃO DOS ÉSTERES METÍLICOS

No funil de separação de 2 L, transferiu-se a fase leve e adicionou-se 2% de massa (base de cálculo para massa do óleo) de água destilada previamente aquecida a 60°C. Utilizou-se a água nessa temperatura objetivando uma maior extração das impurezas (metanol, catalisador sabões e glicerol livre). Agitou-se vigorosamente e deixou-se decantar (Apêndice F) durante 1 h. Em seguida realizou-se a drenagem da fase aquosa mais impurezas. A etapa posterior consistiu na hidrólise com 400 ppm de ácido ortofosfórico PA (VETEC, pureza 85%, massa específica 1,71 g/cm³), em seguida adicionou-se mais 2% de água destilada previamente aquecida a 60°C, agitou-se vigorosamente e deixou-se decantar durante 24 h.

Os ésteres metílicos nesta etapa teoricamente possuem uma única impureza que é a água, portanto realizou-se uma filtração com 1% de sulfato de sódio anidro – Na₂SO₄ (VETEC, pureza 99,0%) e desumidificou-se durante 1 h a 110°C. Os procedimentos anteriores tiveram como objetivo inserir os biodieseis produzidos dentro da legislação vigente, ANP 45 – 2014, para o parâmetro teor de água segundo a norma ASTM D 6304.

4.10 RENDIMENTO REACIONAL

Através das massas finais dos quatro tipos de biodiesel produzidos em escala laboratorial, relacionou-se com a massa inicial dos óleos S1, S2, S3 e S4 e a proporção estequiométrica utilizada, obteve-se o rendimento reacional de transesterificação.

4.11 OBTENÇÃO DO BIODIESEL EM ESCALA INDUSTRIAL

Os dois tipos de biodiesel industrial utilizados nesse estudo foram fornecidos por um produtor local. As matérias-primas utilizadas foram óleo reciclado (S5) e óleo de soja degomado (S6). A rota empregada foi a metílica, o catalisador o metilato de sódio e o processo semi-contínuo. As amostras de biodiesel cedidas para o desenvolvimento deste trabalho foram coletadas antes do armazenamento no tanque de expedição e sem adição de antioxidantes sintéticos.

4.12 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E QUÍMICA DOS ÉSTERES METÁLICOS

O produto final obtido a partir da reação de transesterificação dos óleos S1, S2, S3 e S4 originaram biodieseis que foram denominados Tratamentos 1, 2, 3 e 4, os biodieseis industriais foram denominados Tratamento 5 (S5: óleo degomado) e Tratamento 6 (S6: óleo reciclado).

As amostras foram caracterizadas utilizando parâmetros físicos e químicos demonstrados na Tabela 3, com seus respectivos métodos.

Tabela 3: Parâmetros físicos e químicos utilizados para caracterização das matérias-primas.

Parâmetros Físicos e Químicos	Descrição do método
Índice de Acidez	NBR 14448 – Produtos de petróleo – Determinação do índice de acidez pelo método de titulação potenciométrica
Corrosividade ao Cobre, 3 h a 50°C	NBR 14359 – Produtos de petróleo– Determinação da corrosividade – Método da lâmina de cobre
Resíduo de Carbono	ASTM D 189 RAMSBOTTOM test / petrotest
Teor de Água	ASTM D 6304 - Determination of water in petroleum products, lubricating oils, and additives by coulometric
Glicerol Livre	AOCS Ca 14-56
Glicerol Total	AOCS Ca 14-56
Alcalinidade Livre e Combinada	Titulometria de neutralização

4.13 DETERMINAÇÃO DO PODER CALORÍFICO DOS BIODIESEIS

O poder calorífico representa a quantidade de energia térmica que pode ser liberada por determinada quantidade de massa (CAETANO et al., 2004). O mesmo foi obtido utilizando uma bomba calorimétrica no laboratório de Energia da UFGD.

4.14 ESTUDO DA ESTABILIDADE A OXIDAÇÃO DOS BIODIESEIS

O estudo da estabilidade oxidativa das amostras de biodiesel com antioxidantes foi realizado segundo a norma EN 14112 ANP (2014) utilizando o equipamento Rancimat (Apêndice G) modelo 743 (METROHM). Com o auxílio de uma pipeta Pasteur de plástico, pesou-se 1 g de amostras do T1, T2, T3, T4, T5 e T6, em tubos separados realizando a triplicata para cada amostra do tratamento. Os tubos de reações com as amostras foram colocados no bloco de aquecimento do equipamento, segundo a metodologia descrita na norma EN 14112 (ANP, 2014).

A metodologia do ensaio (Apêndice G) consistiu em expor uma amostra contida em um tubo de ensaio fechado e sob aquecimento a uma temperatura constante de 110°C, a um fluxo de ar (10 L/h). A fim de acelerar a formação de compostos de oxidação da amostra. EN 14112 (KARAVALAKIS, 2010; DE GUZMAN, 2009; JAIN, 2011).

4.15 FRACIONAMENTO CROMATOGRÁFICO DOS ÉSTERES METÍLICOS

A Determinação da composição dos biodieseis deste estudo foi realizada por cromatografia gasosa acoplada a espectrômetro de massas (CG-EM). O equipamento empregado: foi um cromatógrafo gasoso HP 6890 acoplado a detector seletivo de massas HP 5973. As condições CG-EM foram: coluna capilar de sílica fundida HP-5MS (30m x 0,25mm de diâmetro interno e 0,25µm de espessura de filme); gás de arraste: hélio a 1mL/min.; volume de injeção de 1µL no modo split 100:1; temperatura do injetor: 250°C; temperatura do forno: 50°C(5min.) – 2°C/min até 100°C (3 min.) – 5°C/min até 190°C (30min.) – 5°C/min – 300°C (5 min.); temperatura da interface a 300°C; fonte de íon a 230°C; quadrupolo a 150°C; elétron multiplicador a 70 eV, modo scan e faixa massas: 30 a 500 u.m.a. Para a confirmação dos compostos foi feita consulta à biblioteca de espectros de massas da Wiley7Nist05.

4.16 ESTUDO DA FLUORESCÊNCIA DOS ÉSTERES METÁLICOS

Medidas de fluorescência foram realizadas para o estudo da degradação do biodiesel, utilizando-se um espectrofluorímetro Cary Eclipse (VARIAN). Este equipamento possui como fonte de excitação uma lâmpada pulsada de Xenônio (80 Hz), com a largura a meia altura do pulso de aproximadamente 2 μ s e potência de pico equivalente a 75 KW. Contém dois monocromadores, um para a seleção do comprimento de onda de excitação e outro para a seleção do comprimento de onda emitido pela amostra (Apêndice H). A detecção da fluorescência é feita por um tubo fotomultiplicador (R928). As amostras foram excitadas em 300 nm e a fluorescência foi coletada entre 200 e 700 nm a uma taxa de 600 nm/min. Uma cubeta de quartzo com caminho óptico de 10 mm e as quatro faces polidas foi utilizada para as análises do biodiesel e padrões diluídos a fim de se obter os espectros de fluorescência para cada amostra.

As medidas iniciais foram realizadas no início da pesquisa deste estudo no tempo 0 e após 24 meses, realizou-se novamente para avaliar cineticamente a degradação pelo tempo. As amostras ficaram armazenadas em frascos âmbar em laboratório com temperatura controlada a 20°C (Apêndice X).

4.17 ESTUDO AVALIATIVO DA COMBUSTÃO DE MISTURAS DE BODIESEL E DIESEL EM MOTOR DE CICLO DIESEL

No intuito de agregarmos um estudo mais consolidado sobre a cadeia produtiva dos biodieseis obtidos no estudo anterior, realizou-se uma pesquisa com o objetivo principal de avaliá-los em termos técnicos e precisos em relação ao término desta cadeia, que é a combustão.

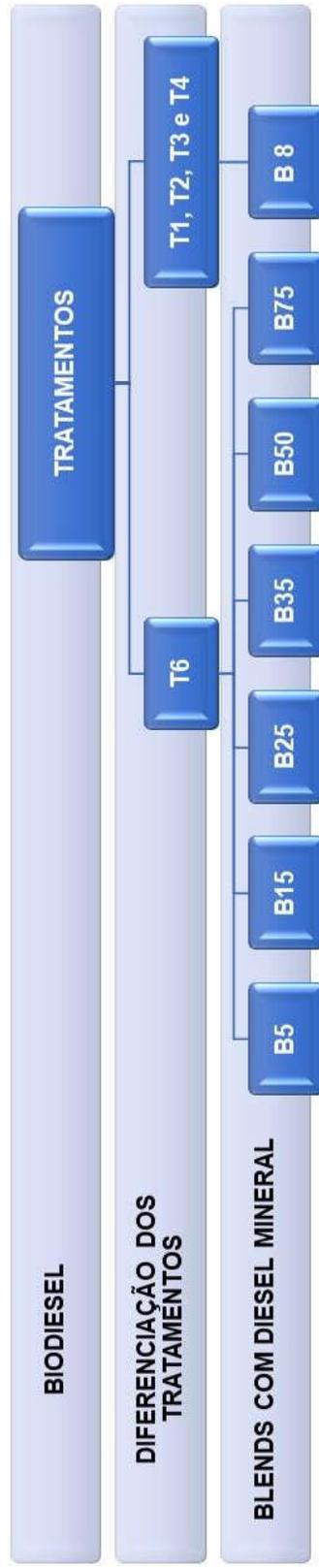
4.17.1 Preparo das Misturas Biodiesel e Diesel

O Diesel S 10 puro utilizado neste estudo foi fornecido pela distribuidora localizada na região de Dourados-MS, consistiu em um combustível livre de adição de biodiesel como geralmente não se encontra nos postos de abastecimento final. Na primeira parte desta avaliação foram preparadas quatro misturas volumétricas entre o biodiesel e o óleo diesel mineral, utilizando-se as amostras de biodiesel oriundas dos tratamentos T1, T2, T3 e T4 na proporção de 8% em relação ao diesel. Já na segunda parte foram preparadas misturas entre o tratamento T6 e o óleo diesel mineral nas proporções 0% T6 – 100 %

diesel (B0), 5% T6 - 95 % diesel (B5), 15% T6 – 85 % diesel (B15), 25% T6 – 75 % diesel (B25), 35% T6 (B35) – 65 % diesel, 50% T6 – 50 % diesel (B50) e 75% T6 – 25 % diesel (B75). Na Figura 10 observa-se a matriz experimental realizada nesta etapa da pesquisa.

Todas as misturas foram preparadas num volume total de 1 L em proveta volumétrica no momento da adição, já há miscibilidade devido as interações químicas entre os hidrocarbonetos do diesel e biodiesel. Após preparo adequado da mistura o combustível foi armazenado em frasco âmbar para evitar a oxidação por luminosidade.

Figura 10: Matriz Experimental das misturas para obtenção dos testes de combustão



4.17.2 Combustão de Misturas Diesel e Biodiesel em Motor do Ciclo Diesel

Utilizou-se um motor gerador marca gera Power Brasil GB3500, modelo ATIMA 178F como mostra a Figura 10 que é a diesel monocilíndrico de quatro tempos com injeção direta e refrigerado por ar, com 418 cilindradas e potência máxima de saída de 7,0 HP a 3600 rpm com frequência de 60 Hz capaz de gerar uma potência máxima de 3,5 kVA e tensão de saída A.C 220/127 V bifásico/monofásico.

As cargas resistivas foram adotadas por meio de três resistores de aproximadamente 4.3 kW cada (Apêndice J). Alicates multímetro digital também foi utilizado, esse equipamento (Apêndice L) teve a função de monitorar a tensão elétrica AC, corrente e potência gerada pelo alternador e as medições foram realizadas de forma visual foi conectado em paralelo a cargas resistivas como mostra o Apêndice J. O tacômetro digital (Apêndice L) foi uma ferramenta utilizada para medir a velocidade de rotação do motor. Com as seguintes configurações, modelo DT6236B velocidade de medição de contato entre 0,5 a 19,999 rpm com precisão de 0,05%. Foi utilizado uma balança semianalítica modelo BK8000 com capacidade máxima de medição de 8.100 g divisão de 0,1 g como mostrado no Apêndice M.

No Apêndice N observa-se a montagem do esquema experimental utilizado, podemos observar que o tacógrafo foi posicionado a frente do motor-gerador (com a finalidade de medir a rotação). O multímetro foi conectado a umas das tomadas do motor gerador (com o intuito de monitorar a tensão, corrente e potência). Para medir a massa de combustível consumida foi utilizado um barrilete, o qual foi pesado sobre uma balança de precisão, obtendo-se o consumo de combustível durante o experimento do conjunto do motor gerador. O tempo da realização de cada teste foi contabilizado por um cronômetro digital obtendo-se, deste modo o consumo horário de combustível (fluxo de massa).

A simulação de carga foi realizada por meio de resistores elétricos. Após o intervalo de 10 min. adicionou-se a primeira carga, transcorrido mais 10 min., adicionou-se a segunda carga e após 10 min. adicionou-se a terceira carga. Aplicando ao motor: 4,3; 8,6 e 12,9 kW. As cargas adotadas foram as mesmas empregadas para o efeito de comparação dos diferentes tipos de misturas estudadas.

Todos os dados foram coletados, da seguinte forma: logo após a ignição do motor, este foi deixado ligado durante 10 min., tomou-se este cuidado, pois ao fazer a troca de combustível não havia a possibilidade de retirada do combustível da mangueira e assim ter a certeza de que o combustível consumido seria o atual. Transcorrido este intervalo, deu-se início à obtenção dos dados em um intervalo de 10 min., após isto se adicionou uma carga ao motor gerador. Transcorrido mais 10 min. foi adicionada a segunda carga e coletou-se os dados. Realizou-se o mesmo procedimento com a terceira carga.

O cálculo de consumo horário de combustível, consumo específico de combustível e a eficiência do conjunto podem ser calculadas com as Equações 4, 5 e 6 (SILVA et al., 2011). Para o cálculo do consumo horário de combustível em cada um dos testes de desempenho do conjunto utilizou-se a Equação 4.

$$\dot{M} = \left(\frac{\Delta M}{\Delta t} \right) \quad \text{Equação 4}$$

Onde: \dot{M} – Consumo horário do combustível g.min⁻¹; ΔM – Variação da massa; Δt – Variação do tempo.

Para avaliação do desempenho do conjunto tomou-se como base o consumo específico (CEC) e a eficiência de conversão (η) em energia elétrica no conjunto motor gerador. O CEC foi determinado em função da variação da carga do motor gerador operando com o óleo diesel mineral, ou seja, B0, e operando com os combustíveis S1, S2, S3 e S4.

$$\text{CEC} = \left(\frac{3,6 \cdot 10^3 \times M}{V \times I} \right) \quad \text{Equação 5}$$

Onde: CEC - consumo específico de combustível, g kW⁻¹ h⁻¹; M - Consumo horário de combustível, kg s⁻¹.

Outro parâmetro utilizado na avaliação do conjunto motor gerador foi a eficiência da conversão da energia química do combustível em movimento pelo motor, seguido de geração de eletricidade em um gerador monofásico. O cálculo da eficiência do conjunto motor gerador foi realizado com a Equação 6.

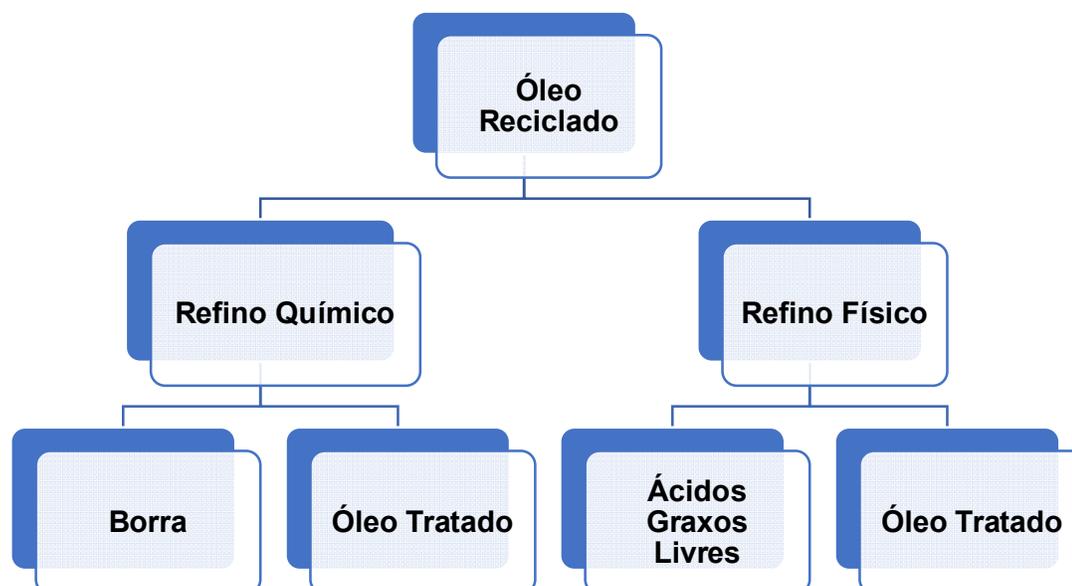
$$\eta = \left(\frac{3600}{CEC \times PC} \right) \times 100 \quad \text{Equação 6}$$

Onde: η - Eficiência do conjunto, %; CEC - Consumo específico de combustível, g kW⁻¹h⁻¹; PC - Poder calorífico, MJ kg⁻¹.

4.18 REFINO QUÍMICO E FÍSICO DO ÓLEO RECICLADO

O intuito deste estudo foi minimizar o teor de ácidos graxos livres presentes no óleo reciclado obtido no produtor local além de verificar o rendimento de cada processo aplicado para este fim. A matéria oleaginosa que deu origem a amostra de biodiesel do tratamento 6 (T6), foi tratada por dois tipos de refino o químico, que já é bastante utilizado por indústrias de óleo e o físico de baixo uso industrial (Figura 11).

Figura 11: Esquema utilizado no refino do óleo reciclado



4.18.1 Refino Químico

Inicialmente analisou-se novamente o óleo reciclado através do índice de acidez pelo método (AOCS – Ca 5a 40), em seguida com base desta informação fez-se o cálculo da quantidade de hidróxido de sódio (NaOH) necessário para adicionar ao óleo durante a reação de neutralização. Iniciou-se esse tratamento com a pesagem de 180 g de óleo reciclado em seguida deixou-se sob agitação e aquecimento até chegar a 55°C, após atingir a temperatura fez-se a adição de 400 ppm de ácido fosfórico (relação massa do óleo). A mistura reacional ficou sob agitação durante 15 min., após esse tempo adicionou-se cerca de 15% de hidróxido de sódio (relação massa do óleo) previamente dissolvido em água, a mistura foi mantida sob agitação durante 30 min. Após reação a mistura foi mantida em decantação para que ocorresse a separação da fase pesada que é a junção dos fosfolipídeos, pigmentos, óleo bruto e metais, comercialmente denominada borra e a fase leve, óleo neutralizado.

Após decantação a fase sobrenadante foi retirada para iniciar a purificação, que consistiu em duas lavagens com água na proporção de 4% em relação a massa do óleo, deixou-se decantar por 24 h com o intuito de separar a água residual dispersa presente no óleo. Após decantação o mesmo foi desumidificado por 1 h a 110°C. Em seguida realizou-se a caracterização do aspecto e índice de acidez. Pesou-se a massa final do óleo tratado e calculou-se o rendimento deste tratamento.

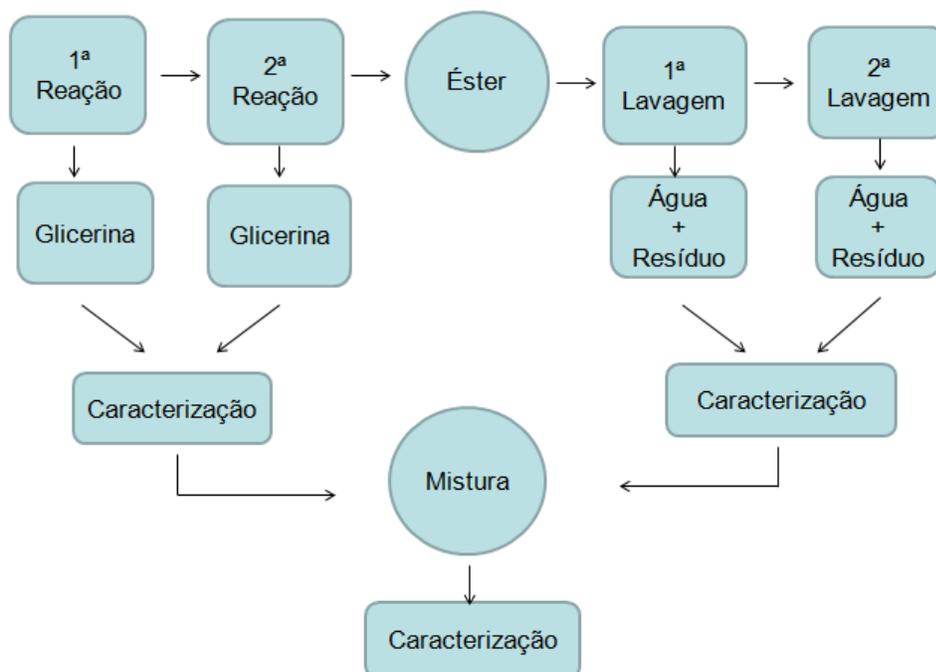
4.18.2 Refino Físico

O óleo reciclado foi utilizado nessa etapa nas mesmas condições iniciais do refino químico no intuito, utilizou-se um evaporador rotativo a vácuo com banho de glicerina PA da marca Buchi, Rotary Evaporador RE 52A (Apêndice O), pesou-se a amostra de óleo previamente, em seguida colocou-se no balão de fundo redondo do próprio equipamento, a temperatura do banho foi mantida a 200°C, deixou-se sob agitação e evaporação durante 2 h. Em seguida esperou-se esfriar o óleo e pesou-se a massa do óleo e o que ficou no balão do evaporado (ácidos graxos livres e demais impurezas voláteis).

4.19 IMPLANTAÇÃO DE POLÍTICAS P+L NO REUSO DE EFLUENTES INDUSTRIAIS A PARTIR DA TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DEGOMADO (S5)

Para a realização desta parte da pesquisa, primeiramente foi feita a transesterificação com óleo de soja degomado (**S5**), o mesmo óleo utilizado no tratamento 5 (T5), com a diferença que nessa avaliação partimos do próprio óleo para obter o biodiesel e o efluente em escala laboratorial. Óleo degomado é extraído do grão, aquecido em água a 60°C para que a goma seja retirada, sendo a mesma definida como fosfatídeos solúveis em água, a escolha deste óleo foi realizada, pois segundo a ANP atualmente no Brasil a maior produção de biodiesel utiliza este tipo de matéria-prima. A partir da transesterificação obtiveram-se as amostras de água glicerínica e glicerina por meio dos processos de purificação e decantação respectivamente, conforme Figura 12. Uma vez tendo-as obtido, foi realizada a mistura de ambas para que então, fosse possível fazer uma análise físico-química de todos os três tipos de amostras relevantes na pesquisa, objetivando identificar as mudanças ocorridas em cada parâmetro analisado devido ao se efetuar a mistura.

Figura 12: Fluxograma da metodologia para realização deste estudo.

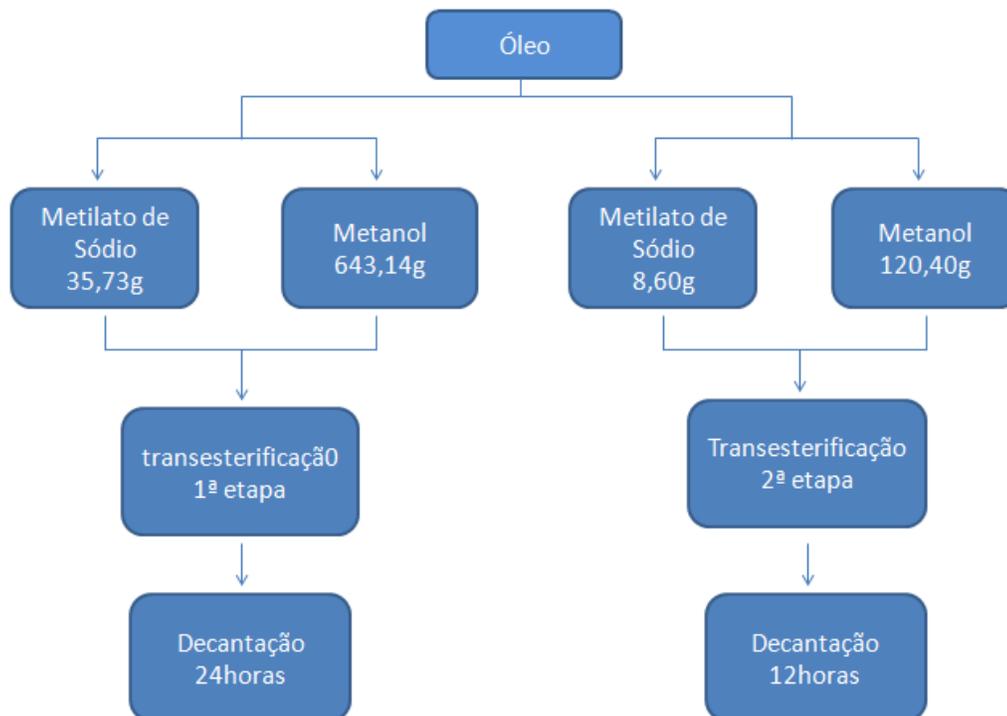


Conforme apresentado na Figura 12, para que o resultado final fosse alcançado, foram realizadas duas reações de transesterificação para a total conversão do óleo em biodiesel e glicerina, sendo este um dos interferentes a ser analisado. O volume total do éster de duas reações foi lavado com água por duas vezes, sendo que a água residual do procedimento representa outro interferente destinado a análise, subsequentemente, foi feita a mistura da glicerina com as águas residuais para gerar a mistura que também é de interesse para este estudo.

4.19.1 Transesterificação do Óleo Degomado (S5) em Laboratório

Inicialmente o óleo degomado fornecido pela empresa local, foi aquecido a 55°C, temperatura ideal para o favorecimento da reação, e subsequentemente foi acrescentado o metanol e o metilato de sódio, que foi o catalisador escolhido, isento de água, diminuindo assim a formação de sabão durante a reação. Essa mesma metodologia foi utilizada nas duas etapas da reação, conforme quantidades estequiométricas apresentadas na Figura 13. Na primeira etapa foi acrescentado metanol, o equivalente a 18% do volume de óleo, e 1% de metilato de sódio. Na segunda etapa essas quantidades foram menores, pois grande parcela do óleo já havia reagido e formado biodiesel, necessitando de uma concentração menor de reagente para que a reação se processasse, foi acrescentado então de metanol o equivalente a 7% da massa inicial de óleo, e 0,5% de metilato de sódio. Seguidamente aos reagentes serem adicionados ao óleo, foi marcado o tempo de 60 min. de agitação, a temperatura constante, para que pudesse ser encaminhado para um período de 24 h de decantação na primeira etapa e 12 h na segunda etapa, atingindo um total separação de fases entre o biodiesel e a glicerina, sendo esta a primeira amostra produzida. No Apêndice P apresenta a reação de transesterificação e o processo de decantação em funil de decantação. Tentou-se seguir condições similares industrial do produtor local para se obter um efluente mais coerente possível com a realidade do processo produtivo.

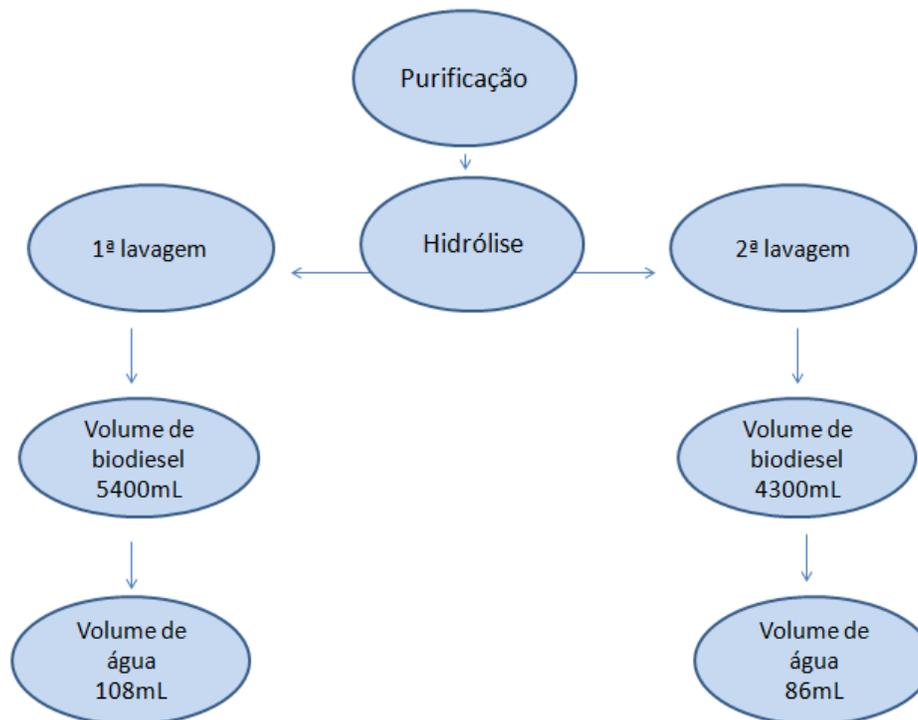
Figura 13: Fluxograma dos valores estequiométricos da transesterificação.



4.19.2 Purificação do Biodiesel

Uma vez finalizada a separação de fases, iniciou-se o procedimento de purificação do biodiesel, que é constituída pela hidrólise e lavagem do mesmo. Primeiramente, foi acrescentando 400 ppm da massa de biodiesel de ácido fosfórico (H_3PO_4) para a hidrólise, pois é a quantidade ideal que não possui grande influência na acidez, elimina o catalisador e reduz consideravelmente a quantidade de sabão presente. A água utilizada foi retirada de poço na cidade universitária. Para cada lavagem foram acrescentados e misturados 2% do volume total de biodiesel a ser purificado (Figura 14).

Figura 14: Etapas realizadas na purificação do biodiesel.



Após ter sido acrescentada a água em cada lavagem, foi feita uma agitação e a mistura foi colocada para decantação por 24 h, para que a separação de fases fosse completa. O Apêndice Q apresenta os produtos obtidos na primeira e segunda lavagens.

4.19.3 Desestabilização de Emulsão

Após o término da decantação restaram três fases como produto, o biodiesel, a água glicerínica e uma emulsão, que é definida como a indefinição de fases, ou seja, uma combinação das duas fases previamente citadas, conforme apresentado no Apêndice R. Neste caso é necessária a desestabilização da mesma ou desestabilização das fases, por conter uma considerável quantidade de éster que não poderia ser simplesmente descartada, causando redução de lucros quando analisando o âmbito industrial. Para a quebra da emulsão, de acordo com Silva (2013) existem diferentes métodos comumente utilizados, sendo o aumento de temperatura, adição de ácido e adição de sais os que mais se destacam. Sendo que para a quebra desta, foram realizadas somente o aumento de temperatura e a adição de ácido.

4.19.4 Reuso do Efluente

Uma vez tendo conseguido as amostras de efluente e glicerina, seguiu-se para a metodologia de reuso do primeiro, gerando assim o terceiro amostra de interesse da pesquisa. Para isso foram reunidas as amostras previamente obtidas em mesma proporção, formando uma mistura completamente homogênea, em virtude de a glicerina ser altamente higroscópica. As três amostras finais obtidas estão apresentadas no Apêndice S.

Para o cálculo do rendimento, foi aferida a massa inicial de toda a glicerina obtida no processo e posteriormente, aquecida para evaporação do metanol, pois para o procedimento foram utilizados, do mesmo, o equivalente a 25% da massa total de óleo para um favorecimento mais efetivo da reação, no entanto, são necessários somente 12% para a composição estequiométrica dos produtos gerados no processo, causando um excesso de 13% a ser eliminado. A temperatura utilizada para aquecimento da glicerina foi de 65°C, dado que este é o ponto de ebulição do metanol. Ao fim de 60 min., a massa foi medida novamente, bem como sua densidade determinada.

4.19.5 Caracterização Física e Química

Para a determinação da viabilidade da proposta, foram analisados aspecto, acidez, alcalinidade livre, alcalinidade combinada, teor de metanol e teor de éster, fatores que possibilitam uma melhor compreensão do comportamento dos interferentes ao realizar o reuso do efluente na glicerina, valendo destacar que todas foram realizadas em duplicata para que fosse possível fazer o cálculo estatístico posteriormente. A primeira análise realizada foi a de aspecto, avaliando se as amostras estavam límpidas e isentas de impurezas (LII), fator observável pela transparência das amostras. O índice de acidez realizou-se segundo a NBR 14448 e a alcalinidade livre e combinada através da titulometria de neutralização. Para a análise do teor de metanol nas amostras, utilizou-se o aquecimento para a evaporação do mesmo. No primeiro momento foram aferidas as massas das amostras de efluente, glicerina e a mistura. Posteriormente foi colocado na estufa a 70°C por 1 h e no dessecador por 30 min. para que a umidade fosse retirada. Logo após este procedimento, as amostras foram aferidas novamente para que fosse possível verificar a massa

do metanol evaporado. O mesmo processo foi repetido até peso constante, indicando que todo o metanol já havia sido evaporado. O teor de éster presente nas amostras foi analisado ao colocar as mesmas na centrífuga por 10 min., para separação de fases pela diferença de densidade, caso ainda houvesse resquícios de éster alquílico nas amostras.

4.19.6 Pesquisas de Custos

Foi realizada uma pesquisa para levantamento de custos em diversos produtores listados pela ANP em todo o Brasil, no intuito de determinar os custos operacionais com produtos químicos e energia consumida, no tratamento de efluentes oriundos da produção de biodiesel.

4.20 ANÁLISES ESTATÍSTICAS

Os resultados foram submetidos a análise de variância (ANOVA) com 5% de probabilidade pelo teste Tukey, utilizando a versão do software Statistica versão 8.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 ÓLEOS DE SOJA REFINADO, SOJA DEGOMADO E RECICLADO INDUSTRIAL

A Tabela 4 apresenta os valores de índice de acidez, índice de iodo, teor de sabões, teor de água e impurezas. O óleo de soja comercial utilizado apresentou características físico-químicas adequadas a síntese de biodiesel, mas em paralelo, os óleos degomado e reciclado, apresentaram-se físico-quimicamente distintos, podendo assim comprometer alguns padrões do biodiesel bem como rendimento reacional.

Tabela 4: Parâmetros físicos e químicos dos óleos de soja, soja degomado e reciclado

Parâmetros	Óleo de soja comercial	Óleo degomado (S5)	Óleo reciclado (S6)
Índice de acidez (mg de KOH/g)	0,22±0,01 ^B	1,59±0,28 ^C	6,72±0,01 ^A
Teor de sabões (ppm)	<50	<50	<50
Teor de água (ppm)	1459,7±0,1 ^B	730,0±17,7 ^C	2.250,0 ± 20,5 ^A
Impurezas (%)	<0,05	<0,05	2
Índice de iodo (mg de I ₂ / g)	129,50±0,73 ^A	121,50±0,71 ^B	98,00±0,50 ^C

O índice de acidez obtido para o óleo de soja comercial indica que o processo de refino realizado durante a industrialização neutralizou grande quantidade dos ácidos graxos livres que o óleo bruto apresenta na sua origem. O resultado obtido determinou a matéria-prima como adequada a produção de biodiesel considerando a norma ANP 45 que rege somente um limite máximo de índice de acidez a produção de biodiesel. Para o óleo não há um limite máximo de índice de acidez para produção de biodiesel, mas considerando a regulamentação citada há um limite máximo para o biodiesel que é 0,50 mg de

KOH por grama de amostra, ou seja, se a acidez do óleo estiver muito elevada dificilmente o biodiesel ficará dentro das especificações além de aumentar os custos industriais com o catalisador para neutralizar os ácidos graxos livres presente.

Segundo Reda e Carneiro (2007) o índice de iodo representa o número de insaturações presentes na molécula, portanto quanto maior o índice de iodo maior a probabilidade de ocorrências de processos oxidativos. O índice de iodo obtido é condizente com o relatado na literatura para óleo de soja (SOUZA, 2007).

Os parâmetros teor de sabões, teor de água e impurezas também são característicos de óleos refinados devido aos processos de hidrólise após a neutralização dos ácidos graxos, centrifugação, filtração durante o branqueamento e desumidificação final, conforme tecnologia para tratamento de óleo de soja, estabelecida por Mandarinó e Roessing (2001).

Na Tabela 4, encontra-se a caracterização do óleo degomado (S5) e do óleo reciclado (S6) que foram utilizados no processo industrial. Observa-se um índice de acidez destas matérias-primas relativamente superior em relação ao óleo refinado principalmente no óleo reciclado devido aos inúmeros processos de oxidação que o mesmo pode ter sofrido até a chegada na cadeia final que é o produtor de biodiesel.

O índice de iodo obtido encontra-se abaixo do referencial literário para óleo de soja conforme Tabela 4, tal comportamento é justificado devido a interferência de outros compostos como impurezas, pois trata-se de um óleo que somente está isento de fosfatídeos solúveis em água através do processo de degomagem (RAMOS et al., 2003).

5.2 ÓLEO DE SOJA TERMICAMENTE DEGRADADO

Os índices de acidez das amostras obtidas de óleo de soja encontram-se na Tabela 5.

Tabela 5: Índice de acidez das amostras obtidas de óleo de soja

Tratamentos*	Índice de acidez (mg de KOH/ g da amostra)
S1	0,22± 0,01 ^B
S2	0,36 ± 0,00 ^A
S3	0,37± 0,02 ^A
S4	0,39± 0,02 ^A

*S1: óleo de soja comercial sem nenhum tratamento térmico; S2: óleo degradado termicamente durante 1 h; S3: óleo degradado termicamente durante 3 h; S4: óleo degradado termicamente durante 5 h.

Observa-se na Tabela 5 comparando-se o índice de acidez da amostra S1 que não foi degradada em relação a amostra S2 que foi mantida durante 1 h em aquecimento a 175°C, houve um aumento significativo de 63,66%. Comparando as amostras S2, S3 e S4, observa-se um maior índice para a S4, devido a exposição a um maior tempo (5 h). Acidez elevada indica a ação de reações hidrolíticas e pode ser definida como a quantidade em gramas de ácido oleico para cada 100 g de óleo analisado. Na realidade, a expressão do resultado indica uma ideia geral de acidez e não uma determinação específica de ácido oleico. O que este método acusa é a formação em andamento de grupos carboxila (REDA; CARNEIRO, 2007).

5.3 RENDIMENTO REACIONAL – ÉSTERES METÍLICOS

Conforme observado na Tabela 6, os rendimentos obtidos com os óleos S1, S2 e S3 foram satisfatórios e concordam com o obtido utilizando-se outros óleos. LIMA et al. (2007) alcançaram rendimentos da ordem de 90% para o óleo de soja.

Tabela 6: Rendimentos reacionais de transesterificação – ésteres metílicos

Tratamentos*	Rendimento (%)
S1	98,60±0.28 ^A
S2	94,72±0.35 ^B
S3	92,21±0.49 ^C
S4	89,37±0.28 ^D

*S1: óleo de soja comercial sem nenhum tratamento térmico; S2: óleo degradado termicamente durante 1 h; S3: óleo degradado termicamente durante 3 h; S4: óleo degradado termicamente durante 5 h.

A síntese reacional com o óleo S4 apresentou rendimento inferior aos demais óleos e ao encontrado na literatura, tal resultado dar-se ao fato da intensa degradação que a matéria-prima foi exposta. Em geral, observa-se nos dados da Tabela 6, que quanto maior o tempo de exposição ao aquecimento que o óleo sofreu menor o rendimento da síntese reacional de transesterificação. Tal comportamento ocorre, pois como foi observado na Tabela 6, as amostras de óleo que tiveram o maior tempo de exposição apresentaram um maior índice de acidez, este comportamento reflete a rancidez hidrolítica ou outros processos de oxidação (REDA; CARNEIRO, 2007). Estes produtos formados durante a degradação favoreceram a formação de reações paralelas como um exemplo a saponificação reduzindo assim o rendimento.

5.4 RENDIMENTO REACIONAL E CARACTERIZAÇÃO DA GLICERINA

Uma outra consequência do efeito da degradação térmica dos óleos é o rendimento final da glicerina. Na Tabela 7, observa-se uma relação diretamente proporcional entre o tempo de degradação e o rendimento da fase glicerínica.

A glicerina possui características típicas como elevada viscosidade e densidade devido a sua estrutura química, que conseqüentemente tem a capacidade de carrear substâncias que podem ocasionar uma separação de fases éster e glicerina menos eficiente provocando assim arraste de éster e produtos de reações paralelas a fase glicerínica (KNOTHE et al., 2006).

Na Tabela 7 encontra-se a proporção de metanol arrastado pelas gliceras das reações realizadas. O metanol utilizado em excesso estequiométrico na transesterificação interage quimicamente com a glicerina que vai sendo formada no meio reacional, tal fato dar-se devido a polaridade das moléculas (PARENTE, 2003). Na mesma Tabela, observa-se o rendimento para cada tipo de óleo, o arraste maior acontece na glicerina oriunda da reação com o óleo degradado, devido as mesmas condições citadas anteriormente para o rendimento obtido.

Encontra-se também na Tabela 7 a caracterização das gliceras avaliadas neste trabalho. Nas quatro amostras não se detectou acidez devido a elevada proporção de sabões no meio. Em relação ao teor de sabões (alcalinidade combinada), a glicerina oriunda do óleo S4 apresentou o maior teor de sabões, este comportamento, justifica-se devido a elevada acidez, portanto mais favorável a reações de saponificação na presença do catalisador básico (MEHER, 2006). Consolidar-se esse comportamento para a glicerina do óleo S1 que apresentou menor teor devido a menor acidez. Na alcalinidade livre que consiste na presença de catalisador ativo no meio, os dados apresentaram-se da mesma maneira que o teor de sabões, devido as mesmas condições.

5.5 CARACTERÍSTICAS FÍSICAS E QUÍMICAS DOS BODIESEIS

Na Tabela 8 encontram-se os teores de glicerol livre e total para as amostras de biodiesel. O primeiro parâmetro está intrinsecamente ligado ao tempo de decantação das fases (biodiesel e glicerina) e as etapas de purificação, principalmente as lavagens. Nota-se que o tratamento 1 destacou-se por apresentar o maior teor de glicerol, sendo que o tempo de decantação e o procedimento adotado foi idêntico aos tratamentos 2, 3 e 4 que apresentaram o mesmo teor. Observa-se na mesma Tabela 8 os valores de glicerina total, este parâmetro está relacionado com a quantidade de mono, di e triglicerídeos, ou seja, óleo que não foi convertido em éster metílico.

Um parâmetro essencialmente importante para caracterização do biodiesel é o índice de acidez (LIMA et al., 2007). Na Tabela 8 observa-se que as amostras que tiveram seus óleos previamente degradados houve uma relação diretamente proporcional, nota-se aqui uma consequência direta da condição da matéria-prima. A amostra que apresentou o maior índice de acidez foi a oriunda do óleo reciclado, demonstrando uma correlação entre as amostras de biodiesel preparadas em laboratório com suas respectivas degradações e o óleo reciclado que realmente passou pelo processo de fritura de alimentos e outras degradações.

Tabela 7: Caracterização física e química das glicerinas oriundas dos tratamentos S1, S2, S3 e S4.

Glicerinas Oriundas dos Tratamentos*	Rendimento (%)	Teor de Metanol (%)	Índice de Acidez (%)	Teor de Sabões (%)	Alcalinidade Livre (%)	Massa Específica (g/cm ³)
S1	7,14 ± 0,10 ^D	2,28±0,08 ^D	<0,01	15,33 ± 0,72 ^B	4,18 ± 0,83 ^A	1,1486 ± 0,0172 ^A
S2	12,18 ± 0,32 ^C	2,85±0,07 ^C	<0,01	19,59 ± 0,74 ^{AB}	4,43 ± 1,28 ^A	1,1393 ± 0,0119 ^A
S3	13,64 ± 0,22 ^B	5,69±0,28 ^B	<0,01	19,06 ± 0,93 ^{AB}	4,79 ± 0,84 ^A	1,1504 ± 0,0318 ^A
S4	14,50 ± 0,16 ^A	8,58±0,48 ^A	<0,01	23,54 ± 5,05 ^c	5,36 ± 0,81 ^A	1,1891 ± 0,05218 ^A

*S1: óleo de soja comercial sem nenhum tratamento térmico; S2: óleo degradado termicamente durante 1 h; S3: óleo degradado termicamente durante 3 h; S4: óleo degradado termicamente durante 5 h.

Tabela 8: Caracterização física e química das amostras de biodiesel

Tratamentos*	Glicerol livre (%)	Glicerol total (%)	Índice de acidez (mg de KOH/g)	Corrosividade ao cobre, 3 h a 50°C	Resíduo de carbono (%)	Poder calorífico (J/g)
S1	0,08±0,01 ^A	2,04 ± 0,09 ^{BC}	0,38 ± 0,09 ^D	1 a ^A	0,032 ± 0,001 ^{AB}	40.036,50 ± 23,33
S2	0,05±0,01 ^B	1,57± 0,02 ^D	0,55± 0,02 ^{CD}	1 a ^A	0,020 ± 0,001 ^D	41.558,50± 2,12 ^B
S3	0,05±0,00 ^B	2,38± 0,06 ^A	0,63± 0,06 ^{BC}	1 a ^A	0,035 ± 0,001 ^A	39.915,00 ± 7,07 ^E
S4	0,05±0,01 ^B	1,93 ± 0,02 ^C	0,64 ± 0,02 ^{BC}	1 a ^A	0,029 ± 0,001 ^{BC}	41.396,50 ± 2,14 ^C
S5	0,03±0,01 ^B	1,65 ± 0,09 ^D	0,85 ± 0,09 ^{AB}	1 a ^A	0,026 ± 0,002 ^C	40.055,50 ± 3,54 ^D
S6	0,04±0,01 ^B	2,24 ± 0,11 ^{AB}	1,03 ± 0,11 ^A	1 b ^B	0,032± 0,001 ^{AB}	41.566,50 ± 1,26 ^A

Na Tabela 8 a única amostra que apresentou um parâmetro diferenciado para corrosividade ao cobre foi o biodiesel de óleo reciclado devido a sua maior acidez, esse ensaio expressa um poder de corrosão que pode ocorrer em algumas partes do motor do ciclo diesel. O ensaio resíduo de carbono é bastante realizado na produção de óleos derivados do mesmo, pelo qual se destina obter uma proporção quantitativa exata de carbono em um determinado produto (LOBO et al., 2009). Na Tabela 8 nota-se uma correlação significativa com a glicerina total e este parâmetro, devido a quantidade de óleo residual nas amostras de biodiesel.

O poder calorífico representa a quantidade de energia térmica que pode ser liberada por determinada quantidade de massa (CAETANO et al., 2004). Portanto para entender um pouco mais sobre os dados realizados com o motor do ciclo diesel, avaliou-se o poder calorífico das amostras de biodiesel avaliadas neste trabalho.

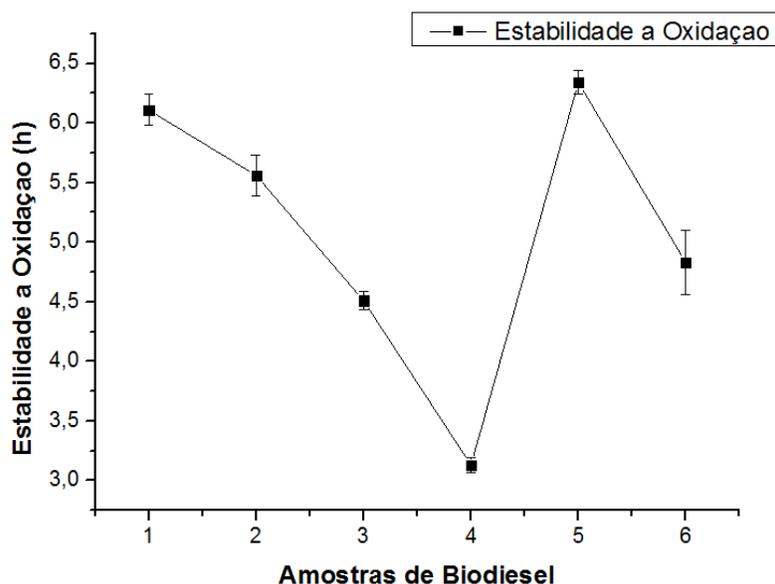
Na Tabela 8 consta o poder calorífico em J/g dos biodieseis estudados. O tratamento 6, biodiesel obtido a partir de óleo reciclado, apresentou maior poder calorífico, ou seja, o que apresentará menor consumo. Relacionando somente os biodieseis com óleos degradados, o tratamento 3 apresentou menor poder calorífico, o que apresenta maior acidez, menor estabilidade, ou seja, as etapas de degradação a qual a matéria-prima passa além de interferir nestes parâmetros, também podem influenciar no poder calorífico e conseqüentemente o consumo.

5.6 ESTABILIDADE A OXIDAÇÃO DAS AMOSTRAS DE BIODIESEL

Estabilidade de óleos combustíveis é definida como a resistência do combustível a alterações físicas e químicas provocadas pela sua interação com fatores do meio ambiente. Para os combustíveis, os mais importantes tipos de estabilidades são os associados à estabilidade térmica (resistência à temperatura submetida), a estabilidade oxidativa (resistência sob condições extremamente oxidantes) e a estabilidade a estocagem (resistência a alteração do material durante o armazenamento) (WESTBROOK, 2003). Com o objetivo de avaliar a estabilidade oxidativa das amostras de biodiesel, foram realizados ensaios de oxidação acelerada das amostras de todos os tratamentos, utilizando o equipamento Rancimat método EN 14112 (LOBO et al., 2009).

Vale ressaltar que o diferencial entre as amostras dos tratamentos 1, 2, 3 e 4 é o tempo de degradação térmica que o óleo utilizado na síntese reacional foi submetido. E as amostras do tratamento 5 e 6 são amostras obtidas em escala industrial, a 5 foi obtido com óleo de soja degomado e a 6 com óleo reciclado.

De acordo com a Figura 15, observa-se que a amostra que apresentou maior estabilidade a oxidação foi para o tratamento 5, devido a sua matéria-prima, óleo de soja degomado, este é oriundo de um único processo de tratamento após a extração, que consiste na lavagem com água a 60 °C no intuito de retirar os fosfatídeos solúveis na fase aquosa, portanto o intervalo de tempo entre a extração do óleo e a produção do biodiesel é menor e não há no processo de refino muitas etapas que acarretam a oxidação do óleo de soja.

Figura 15: Estabilidade a oxidação das amostras de biodiesel

Amostras: **1:** biodiesel obtido a partir de óleo de soja comercial sem nenhum tratamento térmico; **2:** biodiesel obtido a partir de óleo degradado termicamente durante 1 h; **3:** biodiesel obtido a partir de óleo degradado termicamente durante 3 h; **4:** biodiesel obtido a partir de óleo degradado termicamente durante 5 h; **5:** biodiesel obtido a partir do óleo degomado **6:** biodiesel obtido a partir de óleo reciclado.

Esperava-se uma menor estabilidade a oxidação para o tratamento 6, por se tratar de biodiesel produzido com óleo reciclado, oriundo de grandes centros urbanos como Curitiba e São Paulo (DABDOUB; BRONZEL, 2009). Portanto, é sabido dos muitos processos degradativos que o óleo reciclado sofre, como a própria fritura do alimento, o contato com água, restos alimentícios, microrganismos e o procedimento de armazenamento adotado pelos estabelecimentos. Há uma diversificação de óleos comerciais no mercado, como milho, canola, girassol e soja, o último é o mais utilizado devido ao menor custo, mas a composição de óleo reciclado é muito variada dependendo até mesmo da região, por exemplo no Nordeste brasileiro, é comum as pessoas utilizarem óleo de babaçu na alimentação, cujo o mesmo tem composição graxa bem distinta do óleo de soja. Portanto, a estabilidade oxidativa do tratamento 6 pode ser justificada pela quantidade de gorduras animais carregadas durante o processo de fritura, qual possui composição química de moléculas saturadas acarretando maior estabilidade. A estabilidade oxidativa é influenciada pela composição e

propriedades físicas e químicas das matérias-primas do qual foi originado o biodiesel, o que inclui a quantidade e posições de suas ligações insaturadas originalmente presentes nos TAG's. TAG's com altos níveis de ligações duplas são muito mais propensos à degradação oxidativa quando em contato com agentes oxidantes. Devido à utilização de matérias-primas de diferentes origens em sua produção, como também, o emprego de vários processos de produção, o biodiesel pode ter diferentes composições e níveis de estabilidade à oxidação (KNOTHE, 2005). A oxidação é um fenômeno espontâneo desencadeado por diversos fatores, como, presença de oxigênio, exposição à luz, temperaturas altas e contato com metais presentes nos tanques de estocagem ou nas unidades de produção (KNOTHE, 2007). O uso de óleo combustível degradado causa problemas operacionais no motor, como entupimento do filtro de combustível, comprometendo o desempenho do motor (MONYEM; VAN GERPEN, 2001).

Comparando-se a estabilidade oxidativa dos tratamentos 1, 2, 3 e 4, na Figura 16 nota-se a influência do tempo de exposição ao aquecimento que o óleo sofreu antes da reação de transesterificação. O tratamento 4 apresentou a menor estabilidade e o tempo de degradação térmica foi de 5 h, comprando-se com a amostra 2 que foi somente 1 h, houve uma redução mais significativa, que a relação entre os tratamentos 1 e 2. Confirma-se assim uma correlação entre os dados de estabilidade a oxidação apresentados e os obtidos para o Índice de Acidez dos óleos degradados antes da síntese reacional de transesterificação.

5.7 FRACIONAMENTO CROMATOGRÁFICO DOS ÉSTERES METÍLICOS

O biodiesel é um produto obtido através da transesterificação de óleos vegetais cuja composição é basicamente de triacilgliceróis. A reação é realizada com álcoois de cadeia curta, como metanol ou etanol. O processo reacional aplicado resulta em uma mistura de ésteres alquílicos de cadeia curta dos ácidos graxos que esterificavam o glicerol. Os óleos vegetais têm perfis de composição de ácidos graxos diferenciados. Definindo-se a composição destes óleos, pode-se monitorá-los em qualquer mistura. Sendo assim, para uma avaliação mais complexa nessa pesquisa determinou-se o teor de éster bem como todo o seu

fracionamento cromatográfico, nos próximos parágrafos serão externados tais dados juntamente com uma elucidação.

A partir da cromatografia gasosa detectou-se o teor de éster das amostras de biodiesel dos tratamentos 1, 2, 3, 4 e 6 como observado na Tabela 9. Os tratamentos 1 e 3 apresentaram maior teor de éster, resultado já esperado para o primeiro tratamento já que neste não houve nenhuma degradação na sua origem, portando maior pureza. O tratamento 6 apresentou menor teor de éster devido as impurezas carregadas pelo processo de fritura da matéria-prima que o originou.

Tabela 9: Composição química fracionada dos ésteres alquílicos das amostras dos tratamentos de biodiesel

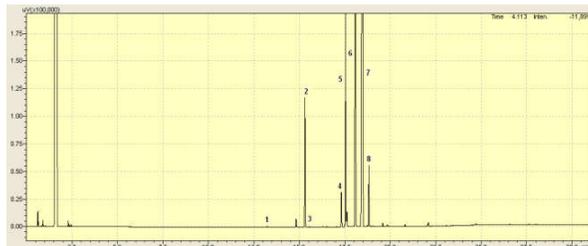
T*	Teor de ésteres (Composição molecular química, %)												
	Teor de ésteres reacionais		Miristato de metila		Palmitato de metila		Estearato de metila		Oleato de metila		Linoleato de metila		Linolenato de metila
	C14:0	C16:0	C16:0	C16:1	C16:1	C16:1	C18:0	C18:0	C18:1	C18:1	C18:2	C18:2	C18:3
1	84,95 ± 0,33 ^A	0,12±0,00 ^C	10,67±0,00 ^C	0,12±0,00 ^C	0,12±0,00 ^C	0,12±0,00 ^C	3,39±0,00 ^C	23,56±0,11 ^C	55,84±0,00 ^B	6,30±0,00 ^A			
2	82,05 ± 0,56 ^B	0,12±0,00 ^C	10,72±0,11 ^C	0,12±0,00 ^C	0,12±0,00 ^C	3,38±0,00 ^C	23,57±0,00 ^B	55,80±0,22 ^B	6,27±0,00 ^B				
3	85,25 ± 0,33 ^A	0,12±0,00 ^C	10,75±0,00 ^C	0,12±0,00 ^C	0,12±0,00 ^C	3,38 ±0,00 ^C	23,67±0,00 ^B	55,79±0,00 ^{AB}	6,15±0,00 ^C				
4	82,40 ± 0,67 ^B	0,13±0,00 ^B	10,90±0,33 ^B	0,13±0,00 ^B	0,13±0,00 ^B	3,40±0,00 ^B	23,75±0,56 ^B	55,58±1,34 ^A	6,11±0,11 ^C				
6	70,30 ± 0,22 ^C	0,30±0,00 ^A	13,49±0,00 ^A	0,44±0,00 ^A	0,44±0,00 ^A	5,20±0,00 ^A	31,36±0,56 ^A	44,84±0,11 ^B	4,37±0,11 ^D				

*T1:biodiesel obtido a partir de óleo de soja comercial sem nenhum tratamento térmico; T2:biodiesel obtido a partir de óleo degradado termicamente durante 1 h; T3:biodiesel obtido a partir de óleo degradado termicamente durante 3 h; T4:biodiesel obtido a partir de óleo degradado termicamente durante 5 h; T6: biodiesel obtido a partir de óleo reciclado.

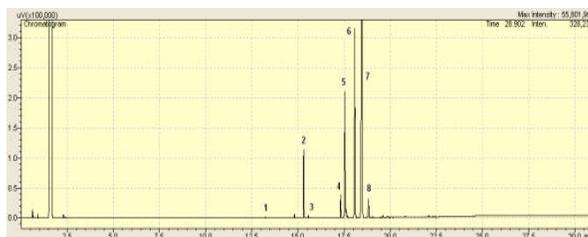
Comparando somente os biodieseis oriundos de óleos degradados desconsiderando o tratamento 1, o terceiro tratamento destacou-se por apresentar um maior teor de ésteres que os tratamentos 4 e 2, considerando que o tempo de degradação tenha um comportamento diretamente proporcional ao teor de ésteres, os dados apresentados não seguem a regra observada para os tratamentos 1 e 6, óleo sem nenhuma degradação e óleo reciclado. Estas reações que ocorrem durante a degradação térmica podem levar a alterações dos ácidos graxos, livres e ligados, formando aldeídos, cetonas, substâncias cíclicas dentre outras (FRITSCH, 1981). Mediante ao que foi obtido, principalmente relacionando os pares de tratamentos (1 e 4) e (1 e 6), segundo a literatura pode-se considerar que a degradação térmica interfere significativamente no teor de ésteres, mas que o tempo de exposição do óleo a degradação não é uma medida diretamente proporcional ao mesmo.

Na Tabela 9 estão os resultados analíticos da composição real obtidos pelos cromatogramas expostos na Figura 16, das amostras dos tratamentos 1, 2, 3, 4 e 6, tratam-se de ésteres alquílicos oriundos de óleo sem degradação (branco), degradado durante 1, 3 e 5 h e óleo residual de fritura, respectivamente.

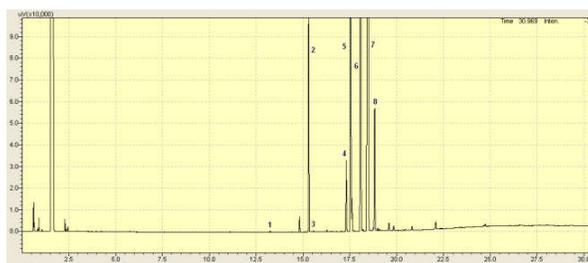
Figura 16: Cromatogramas das amostras das amostras T1, T2, T3, T4 e T6



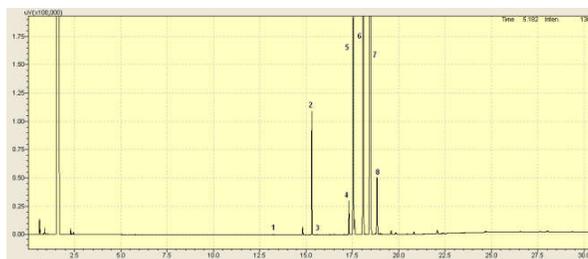
T1



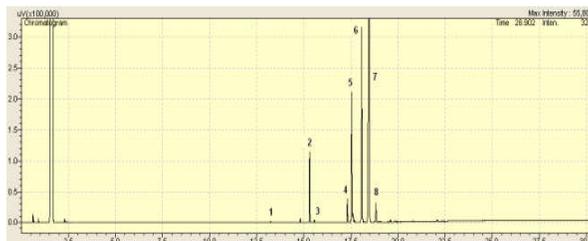
T2



T3



T4



T6

T1: biodiesel obtido a partir de óleo de soja comercial sem nenhum tratamento térmico; T2: biodiesel obtido a partir de óleo degradado termicamente durante 1 h; T3: biodiesel obtido a partir de óleo degradado termicamente durante 3 h; T4: biodiesel obtido a partir de óleo degradado termicamente durante 5 h; T6: biodiesel obtido a partir de óleo reciclado.

Segundo DAMY e JORGE (2000), o binômio tempo-temperatura de aquecimento são fatores preponderantes no processo de fritura, já que influenciam consideravelmente o nível de alteração do óleo e da gordura. Além disso, são variáveis dependentes entre si, pois o tempo de fritura necessário para o desenvolvimento da cor e da textura adequadas no alimento depende da temperatura utilizada. Um tempo de aquecimento longo se traduz em aumento do nível de alteração com formação de diferentes compostos, seguido por uma estabilidade desses elementos. Mesmo um período curto de aquecimento já é prejudicial ao óleo.

Mediante ao exposto, observa-se na Tabela 9, os ésteres metílicos oriundos do ácido mirístico (C14), houve diferença estatística somente para o tratamento 6, pois é o único onde não se pode afirmar ao certo a origem da matéria-prima, já os demais são oriundos de óleo de soja comercial, segundo a literatura não se detecta ácido mirístico em óleo de soja (LIMA et al., 2007). Por este dado observa-se que o tratamento 6, oriundo de óleo reciclado, não contém somente na sua origem óleo de soja, pois ácido mirístico, algo muito comum em babaçu e dendê, o que pode ser elucidado através dos teores para os tratamentos 1, 2, 3 e 4 (LIMA et al., 2007).

Segundo a literatura, DIB 2000, biodiesel de soja apresenta teores de ésteres derivados de ácido palmítico (C16:0) em torno de 9,60%, todos os biodieseis oriundos da soja neste trabalho apresentaram-se próximo a essa faixa, observando uma forte relação estatística entre os tratamentos T1, T2, T3 e T4, a única diferença detectada foi para tratamento T6, teores elevados de ácido palmítico são característicos de óleo de dendê, algo justificável, para o 6, já que muitas frituras podem conter essa matéria-prima.

Em relação aos ésteres derivados do ácido palmitoleico (C16:1), vale a pena destacar o tratamento T6, o mesmo apresenta uma diferença estatística em relação aos demais, pois como já externado anteriormente, elucidou-se que a sua composição pode não ser somente óleo de soja, mais um indicativo que aponta isso é o teor diferenciado dos ésteres do ácido palmitoleico em relação as demais (LIMA et al., 2007).

O óleo de soja apresenta na sua composição ácido esteárico (C18:0) na faixa de 1,40 a 5,50%, todas as amostras apresentaram-se nessa faixa,

destacando-se o tratamento T6, pois outras matérias-primas também utilizadas em processos de frituras como dendê e girassol apresentam teores de ácido esteárico em maior proporção em relação a soja. Considerando somente os tratamentos T1, T2, T3 e T4, oriundos de soja, observa-se aqui que os pares (T1 e T3) e (T2 e T4) que se apresentaram similar estatisticamente, portanto nos teores de ácido esteárico não observou consequências da degradação térmica aplicada neste trabalho.

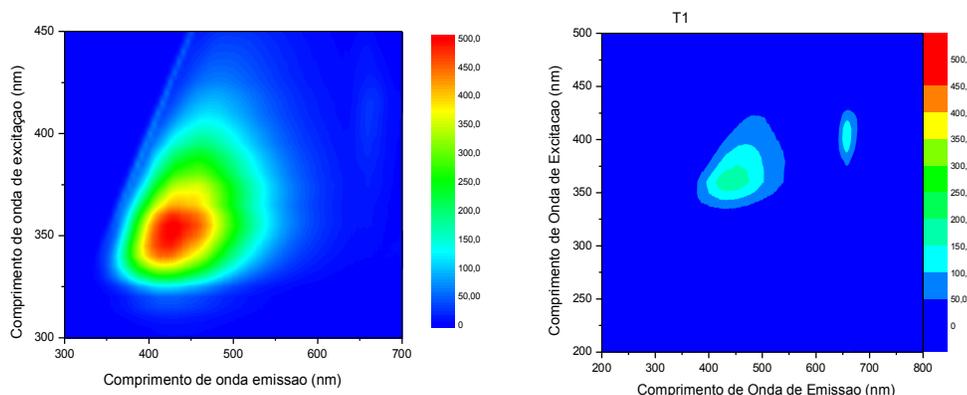
Para os ésteres derivados dos teores de ácido oléico (C18:1) a única amostra diferenciada estatisticamente foi para o tratamento 6. Já para os derivados do ácido linoléico já se detectou uma diferença e uma relação entre os tratamentos.

Para os ésteres do ácido linoléico (C18:2) e ésteres do ácido linolênico (C18:3) observa-se na Tabela 9 que a degradação térmica em função do tempo ocasionou uma redução das moléculas insaturadas, o que não era esperado, mas algo justificável segundo a literatura que demonstra a auto oxidação lipídica está associada à reação do oxigênio com ácidos graxos insaturados e acontece em três etapas: iniciação, propagação e término. Na iniciação, são formados radicais livres a partir da retirada de um hidrogênio do carbono da molécula do ácido graxo, em condições favorecidas por luz e calor. A propagação é a etapa em que os radicais livres são prontamente susceptíveis ao ataque atmosférico, sendo convertidos em outros radicais, formando peróxidos e hidroperóxidos, dienos conjugados, hidróxidos e cetonas, que são os produtos primários da oxidação (BORGIO, 2005; RAMALHO, 2006) e que podem se decompor em pequenos fragmentos ou permanecer na molécula do triacilglicerol dimérico e polimérico. Assim, a última etapa do processo de oxidação é o término, onde dois radicais combinam-se, formando produtos estáveis (produtos secundários de oxidação) obtidos por cisão e rearranjo dos peróxidos (epóxidos, compostos voláteis e não voláteis) (FOX, 2006).

5.8 ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA

Na Figura 17 constam os espectros de fluorescência 3D das amostras de óleo de soja refinado e do biodiesel tratamento 1.

Figura 17: Mapas de fluorescência 3D das amostras de óleo de soja refinado (esquerda) e do biodiesel obtido conforme o tratamento 1 (direita)



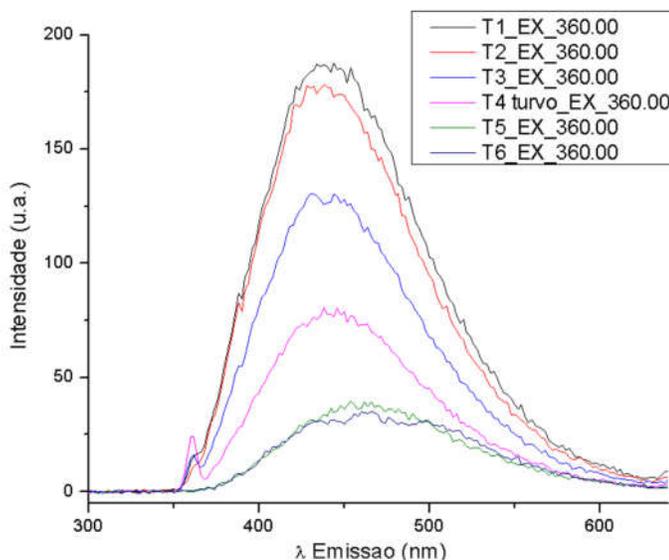
T1: biodiesel obtido a partir de óleo de soja comercial sem nenhum tratamento térmico.

O estudo comparativo demonstra que entre o óleo e tratamento 1, há uma redução da intensidade fluorimétrica para o biodiesel em relação ao óleo, algo justificável através da redução de viscosidade que é ocasionada pela transesterificação, resultando em cadeias menores, portanto menor viscosidade cinemática (MORAIS, 2011). Segundo AKERS (2004), TORIGOE (1993) e CHIMENEZ (2011) tal comportamento pode ser explicado devido este parâmetro físicos e químicos interferir significativamente na resposta fluorimétrica das substâncias. Meios menos viscosos provocam na molécula uma maior liberdade de forma que rotações e vibrações se tornam mais efetivas, o que resulta na diminuição da intensidade de fluorescência.

O mapa de emissão 2 D das amostras dos tratamentos 1 a 6 encontra-se na Figura 18. Realizando um comparativo somente com os tratamentos 1 a 4 que partiram da mesma matéria-prima, observa-se uma redução de intensidade de fluorescência, com o aumento do tempo de degradação. Algo nítido entre o tratamento 1 (branco) e o tratamento 4 (5 h de degradação). Explica-se este

comportamento devido as substâncias formadas pela oxidação lipídica estão associadas à reação do oxigênio com ácidos graxos insaturados (FOX, 2006) reduzindo assim substâncias que são responsáveis pelo fenômeno da fluorescência.

Figura 18: Mapa de fluorescência 2D das amostras dos tratamentos 1 a 6

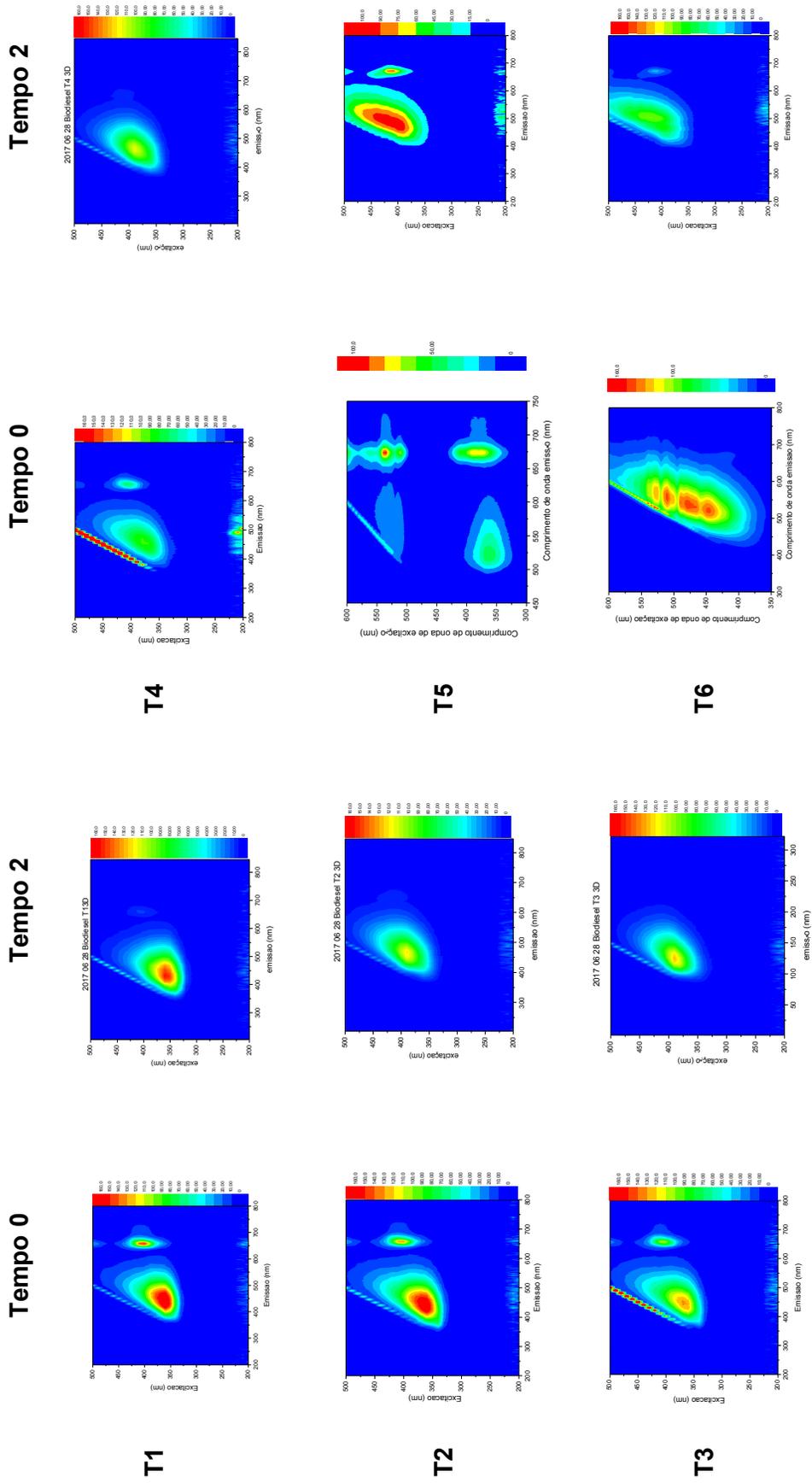


*T1: biodiesel obtido a partir de óleo de soja comercial sem nenhum tratamento térmico; T2: biodiesel obtido a partir de óleo degradado termicamente durante 1 h; T3: biodiesel obtido a partir de óleo degradado termicamente durante 3 h; T4: biodiesel obtido a partir de óleo degradado termicamente durante 5 h; T6: biodiesel obtido a partir de óleo reciclado.

Na Figura 19 constam os mapas de emissão 3D de todos os tratamentos no tempo inicial desta pesquisa em 2015 e no tempo 2, aproximadamente, após 02 anos, 2017.

O estudo cinético realizado através da técnica de fluorescência foi bastante significativo nessa pesquisa, pois observou-se o efeito da degradação que ocorreu no biodiesel de todos os tratamentos, reduzindo significativamente a fluorescência após o período de dois anos, mesmo as amostras ficando em frascos protegidos da luz e temperatura controlada em laboratório, conforme orientações da portaria da ANP 45, que ressalta as condições de amostras testemunhas (Apêndice X).

Figura 19: Mapas de Excitação e Emissão 3D espectrofluorimetria nos tempos 0 e 2 anos



5.9 COMBUSTÃO DE MISTURAS DIESEL E BIODIESEL EM MOTOR DO CICLO DIESEL

As propriedades apresentadas no diesel mineral são semelhantes aquelas presentes no éster alquílico da reação de transesterificação, por este fato podemos classificar o biodiesel como um combustível promissor e podendo ser utilizado em motores a diesel convencional sem necessidades de modificações significativas. Além disso, algumas propriedades encontradas no biodiesel podem melhorar a eficiência da combustão e o perfil de emissão. A mistura do éster alquílico com o diesel convencional é bastante proveitosa para indústria do petróleo, com relação as novas exigências, visando a diminuição das emissões de compostos sulfurados, aromáticos e partículas produzidas pelos motores de ciclo diesel (MORAES 2008).

Os resultados obtidos durante este estudo de combustão das misturas volumétricas diesel e diferentes tipos de biodiesel encontram-se nos próximos parágrafos.

5.10 COMBUSTÃO DAS MISTURAS DIESEL E BIODIESEL 8%

Na Tabela 10 observou-se o consumo em gramas por minuto do diesel puro e das misturas MT1, MT2, MT3 e MT4 com as adições de cargas. Notou-se um menor consumo para o diesel mineral em relação as misturas com o acréscimo de 8% de biodiesel, algo já esperado devido ao mesmo possuir um maior poder calorífico em relação ao biodiesel (Tabela 11). Comparando as misturas com a adição de biodiesel, observou-se que o MT1 apresentou um maior consumo em relação as outras misturas, destacando assim entre as misturas oriundas com biodiesel do tratamento térmico menor consumo o MT4, observando a Tabela 9, observou-se que o MT1 apresentou maior teor de ésteres, tornando-se assim uma molécula mais oxigenada que as demais misturas, justificando assim o possível destaque no consumo, segundo Lima et al (2007) o consumo do biodiesel é maior que o do diesel mineral, devido a oxigenação presente no biodiesel. Através destes dados pode-se observar que a qualidade da matéria-prima utilizada na produção do biodiesel interfere no processo final de combustão. Observou-se que quando se adicionou a primeira carga ao motor há um aumento na quantidade de combustível consumido, pois

ao fazer essa adição de carga, para manter a mesma potência, há um aumento de consumo do combustível, este aumenta com as adições de carga para todas as misturas de combustível testadas, como esperado.

Tabela 10: Consumo horário dos combustíveis

Combustível	Sem carga (g/min)	1 carga (g/min)	2 cargas (g/min)	3 cargas (g/min)
Diesel puro	6,765±0,027 ^E	7,808±0,066 ^D	8,687±0,022 ^D	9,755±0,043 ^E
MT1*	7,520 ±0,056 ^A	8,434±0,092 ^A	9,850±0,007 ^B	11,434±0,057 ^A
MT2*	7,100 ± 0,034 ^D	7,900± 0,06 ^C	9,017±0,089 ^{AB}	10,400±0,040 ^D
MT3 *	7,200±0,031 ^C	8,100±0,060 ^B	9,467±0,005 ^C	10,750±0,058 ^C
MT4 *	7,360 ±0,042 ^B	8,175±0,067 ^B	9,567±0,009 ^A	10,967±0,050 ^B

*MT1: Mistura diesel e biodiesel 8% nenhum tratamento térmico; MT2: Mistura diesel e biodiesel 8% a óleo degradado durante 1 h a 8%; MT3: Mistura diesel e biodiesel 8% com óleo degradado durante 3 h; MT4: Mistura diesel e biodiesel 8% com óleo degradado durante 5 h.

Na Tabela 11, observa-se o poder calorífico das amostras de combustíveis. Segundo a ANP o poder calorífico do diesel mineral é de 43 MJ/g, ou seja, fazendo a comparação das misturas das amostras MT1, MT2, MT3 e MT4 é natural que o consumo horário destes combustíveis seja maior do que o combustível fóssil, isso ocorre, pois, o consumo está inversamente proporcional ao poder calorífico do combustível.

Nas Figuras 20 a 27 observa-se o consumo de todos os combustíveis utilizado no estudo, sendo que as Figuras 20, 21, 22, 23 e 24 são referentes ao consumo médio das misturas, MT1, MT2, MT3 e MT4, respectivamente. A Figura 25 mostra um comparativo de todas as misturas, a Figura 26 demonstra o consumo específico e a Figura 27 a eficiência das misturas.

Tabela 11: Poder calorífico dos combustíveis

Combustível	Poder calorífico (MJ/g)
MT1	42,764±0,010 ^{BC}
MT2	42,782±0,032 ^B
MT3	42,753±0,013 ^B
MT4	42,868±0,002 ^A

*MT1: Mistura diesel e biodiesel 8% nenhum tratamento térmico; MT2: Mistura diesel e biodiesel 8% a óleo degradado durante 1 h a 8%; MT3: Mistura diesel e biodiesel 8% com óleo degradado durante 3 h; MT4: Mistura diesel e biodiesel 8% com óleo degradado durante 5 h.

Na Figura 25 observa-se que a mistura que apresentou consumo maior foi o MT1 seguido pelo MT4 e MT3 e o combustível de menor consumo é o MT2. Na Tabela 7 nota-se a acidez amostras de biodiesel, o índice de acidez é um parâmetro essencialmente importante para caracterização do biodiesel, observa-se que as amostras que tiveram seus óleos previamente degradados houve uma relação diretamente proporcional, nota-se aqui uma outra consequência direta da condição da matéria-prima além do teor de éster já explanado anteriormente. A amostra que apresentou o maior Índice de Acidez foi a mistura MT4, demonstrando uma correlação entre as amostras de biodiesel preparadas em laboratório com suas respectivas degradações.

Figura 20: Consumo de combustível diesel

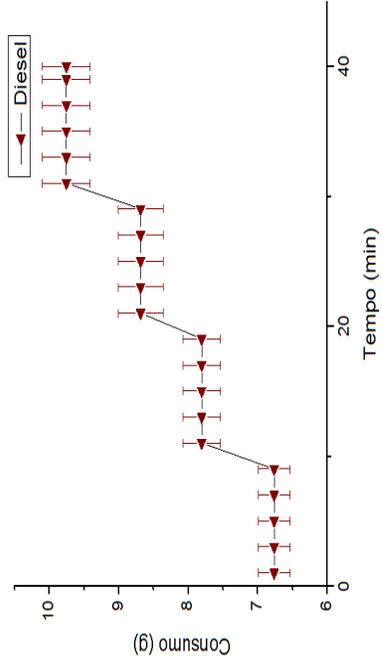


Figura 21: Consumo da mistura MT2

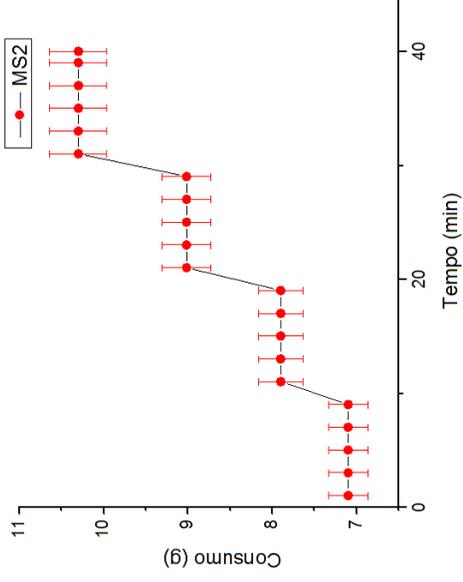


Figura 22: Consumo da mistura MT1

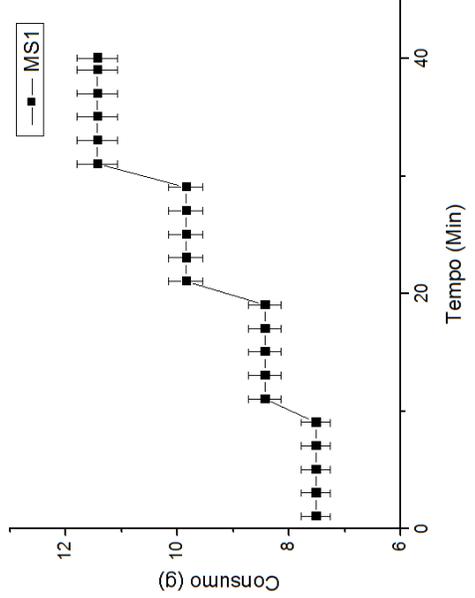


Figura 23: Consumo da mistura MT3

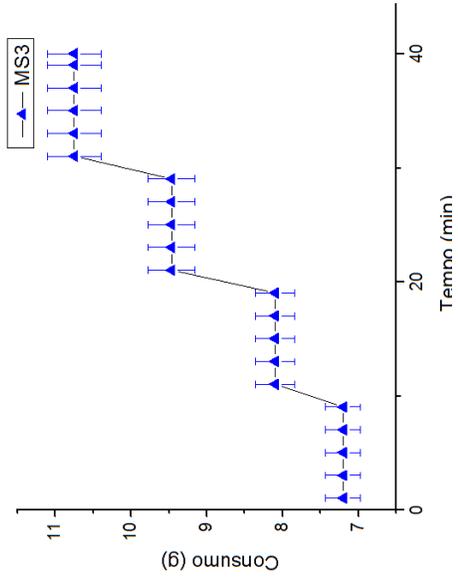


Figura 24: Consumo da mistura MT4

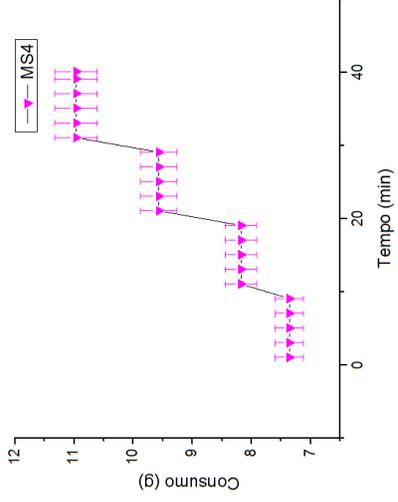


Figura 25: Consumo comparativo das misturas

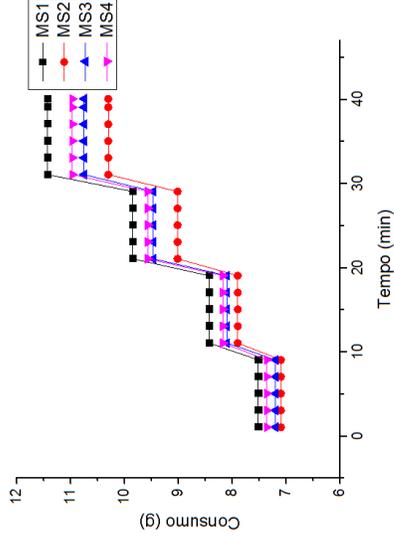


Figura 27: Consumo específico das misturas

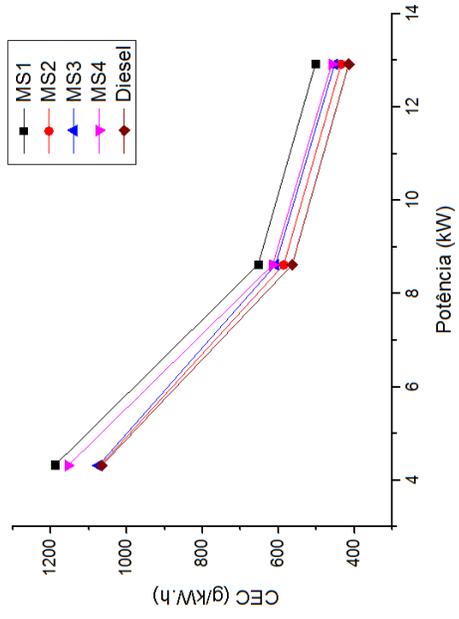
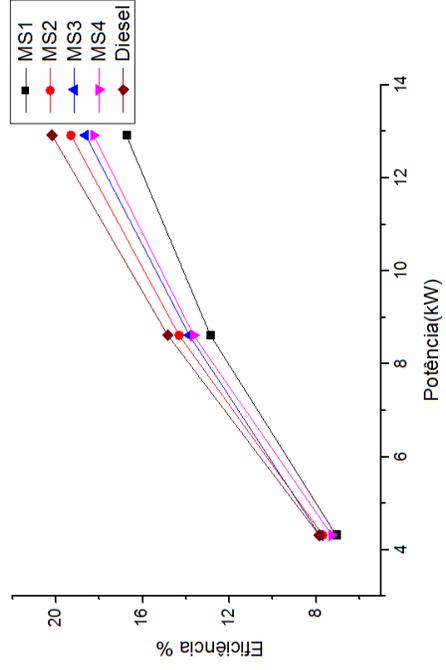


Figura 26: Eficiência das misturas



A Figura 26 mostra o comportamento do Consumo Específico do combustível (CEC) do motor em função da variação da carga aplicada ao gerador demonstrando, deste modo, que o CEC é maior quando as cargas são relativamente baixas em 4,3 kW. Utilizando o diesel mineral, o CEC do conjunto motor gerador foi ligeiramente menor, comparado com os combustíveis MT1, MT2, MT3 e MT4.

Segundo Castellaneli et al. (2008) a diferença de viscosidade entre o biodiesel e o óleo diesel também é um fator importante no CEC, causando atomização deficiente e provocando queima incompleta do combustível em regimes de baixas e médias rotações. O torque realizado pelo motor também pode ser utilizado para a avaliação do desempenho do motor.

Entre as misturas estudadas a que obteve melhor CEC foi a MT2. Segundo Xue et al. (2011) relatam que nessa proporção inferior não será notado durante a atuação prática do motor. Segundo a Figura 23, o desempenho pior se deu para o combustível MT1.

A Figura 23 mostra as curvas numa faixa de carga (4,3 a 12,9 kW potência nominal) do conjunto de motor gerador. A eficiência na conversão da energia química do combustível em energia elétrica no conjunto motor gerador foi medida para as misturas. O máximo de eficiência obtida para o conjunto foi de 20,18%, operando com carga de 12,9 kW e utilizando o combustível diesel. O melhor resultado obtido foi para a mistura MT2 que operando na mesma carga sua eficiência foi de 19,31%, e um resultado não tão satisfatório foi o obtido para a mistura MT1 com eficiência de 16,76%. Podemos observar que a eficiência dos combustíveis MT3 e MT4 se assemelham.

Como esperado as misturas que apresentaram biodiesel na sua composição comparando com o combustível diesel possuem uma elevação no seu consumo, um dos motivos para que isto ocorra é o seu poder calorífico inferior ao diesel mineral, pois o biodiesel possui em sua composição química é constituído majoritariamente por moléculas oxigenadas (Lima et al, 2007).

Dentre todas as misturas analisadas nos ensaios, aquele que se comportou com características mais próximas ao diesel mineral foi, a MT2. Na Tabela 12 podemos observa a comparação destes com 3 cargas aplicadas.

Tabela 12: Comparação Diesel e MT2

Parâmetros	Consumo horário (g min⁻¹)	CEC (g kW⁻¹h⁻¹)	Eficiência (%)
Diesel	9,75±0,32 ^B	414,83±12,90 ^A	20,18±0,08 ^B
MT2	10,30±0,18 ^A	434,79±16,68 ^{AB}	19,31±0,06 ^A

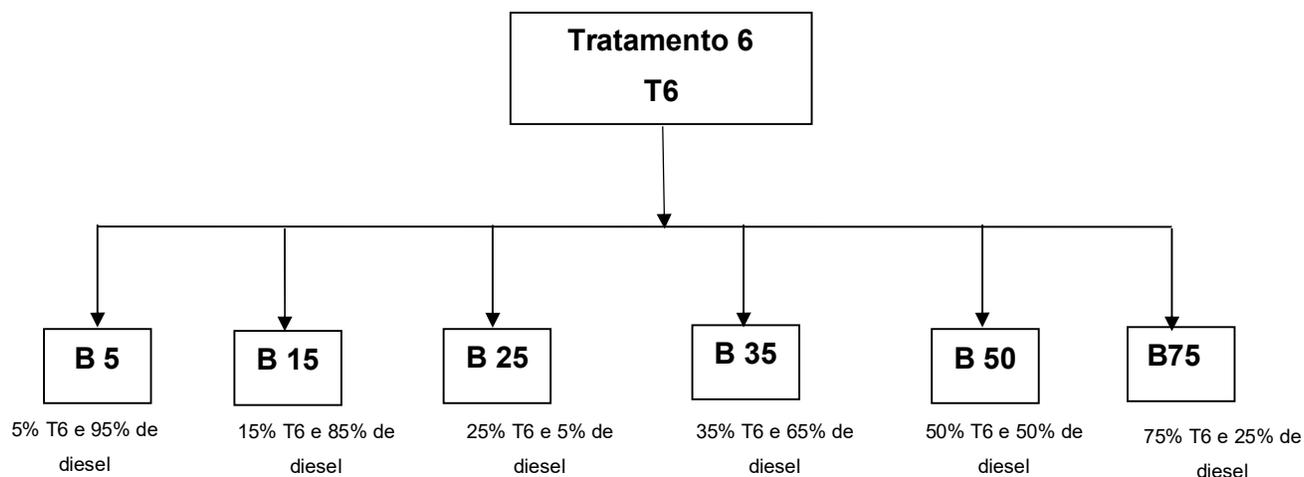
Na Tabela 12 podemos observar que o consumo horário do biodiesel é cerca de 5,8 % maior que o diesel em se tratando do consumo específico e cerca de 4,8 % e se tratando da eficiência esta diferença é menor que 1%.

Em relação as misturas de combustíveis (MT1, MT2, MT3 e MT4), antes do experimento o que esperávamos e que o MT1 tivesse o menor consumo, mas as análises mostraram que o maior consumo se deu para a mistura MT1 e menor consumo para a MT2, que foi obtido do óleo degradado em 1 h.

5.11 COMBUSTÃO DAS MISTURAS DIESEL E BIODIESEL (BX)

Com o intuito de comparar o consumo de misturas com uma proporção maior de biodiesel, estudou-se a combustão de misturas em várias proporções de diesel e biodiesel do tratamento 6 (T6) desta pesquisa, como pode ser observado no Figura 28.

Figura 28: Misturas BX com o tratamento 6



Na Figura 29, é possível observar o consumo de combustível das misturas (B0, B5, B15, B25, B35, B50 e B75) no tempo sem adição de cargas, já na Figura 30 refere-se a primeira carga adicionada ao motor gerador, na Figura 31, observou-se o consumo do combustível com a adição da segunda carga já na Figura 32 ocorre a adição da terceira carga ao motor gerador.

Observa-se que quando se adiciona a primeira carga ao motor há um aumento na quantidade de combustível consumido, este consumo aumenta com as adições de carga praticamente em todas as misturas de combustível testada, como esperado.

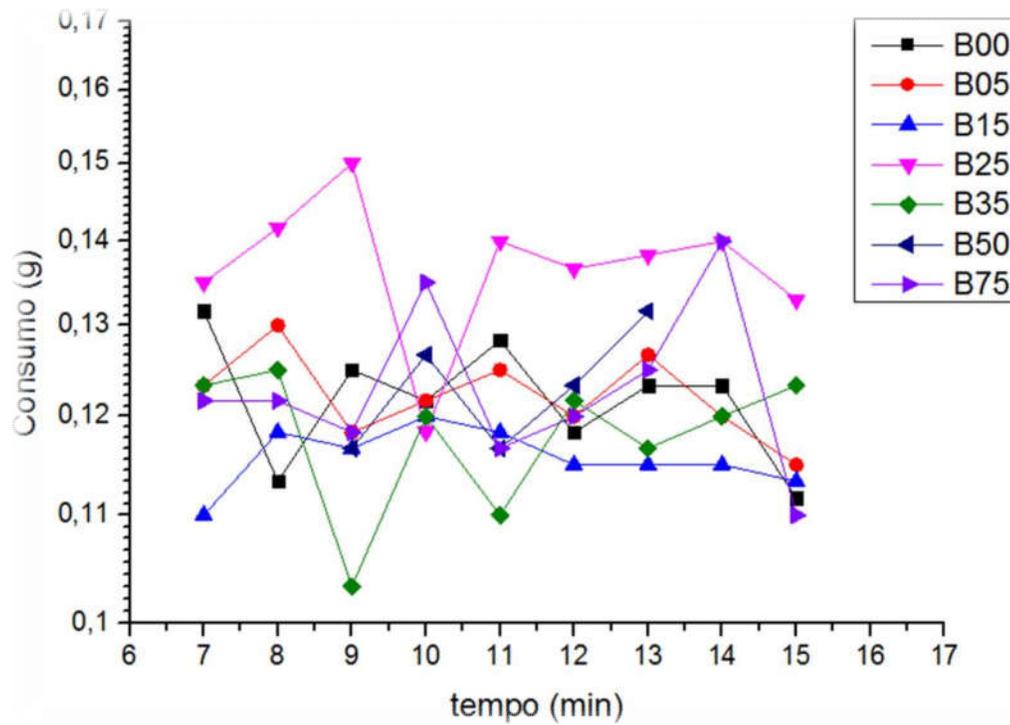
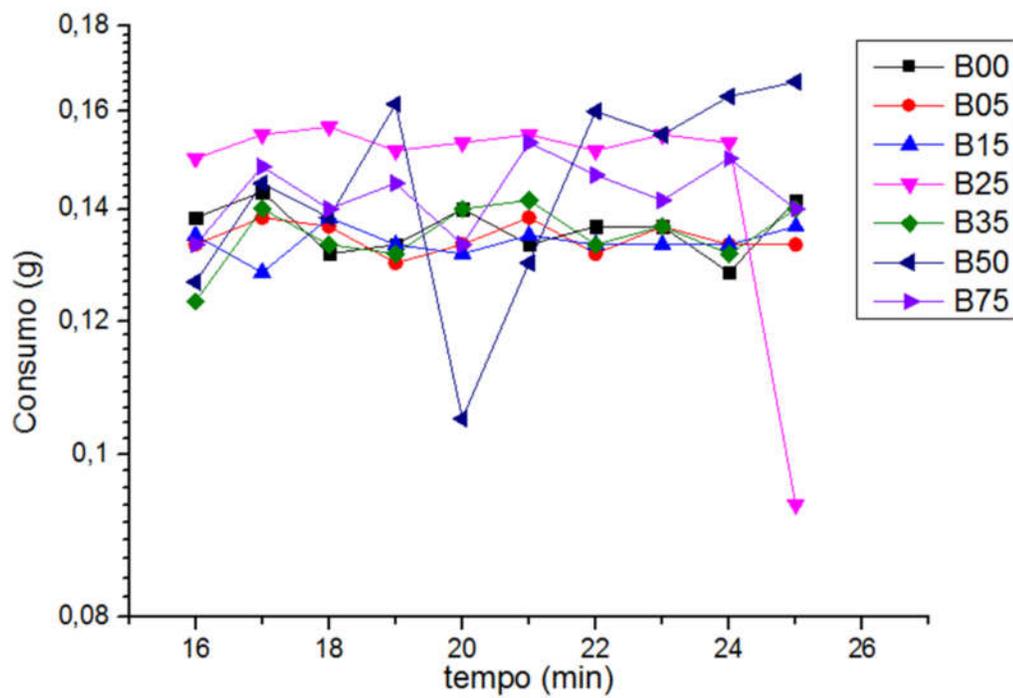
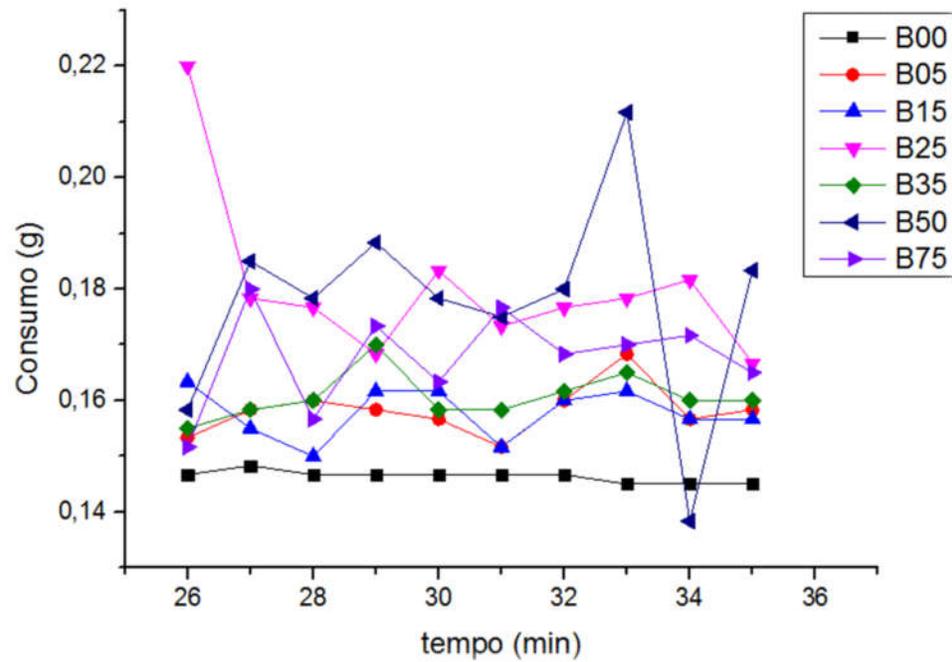
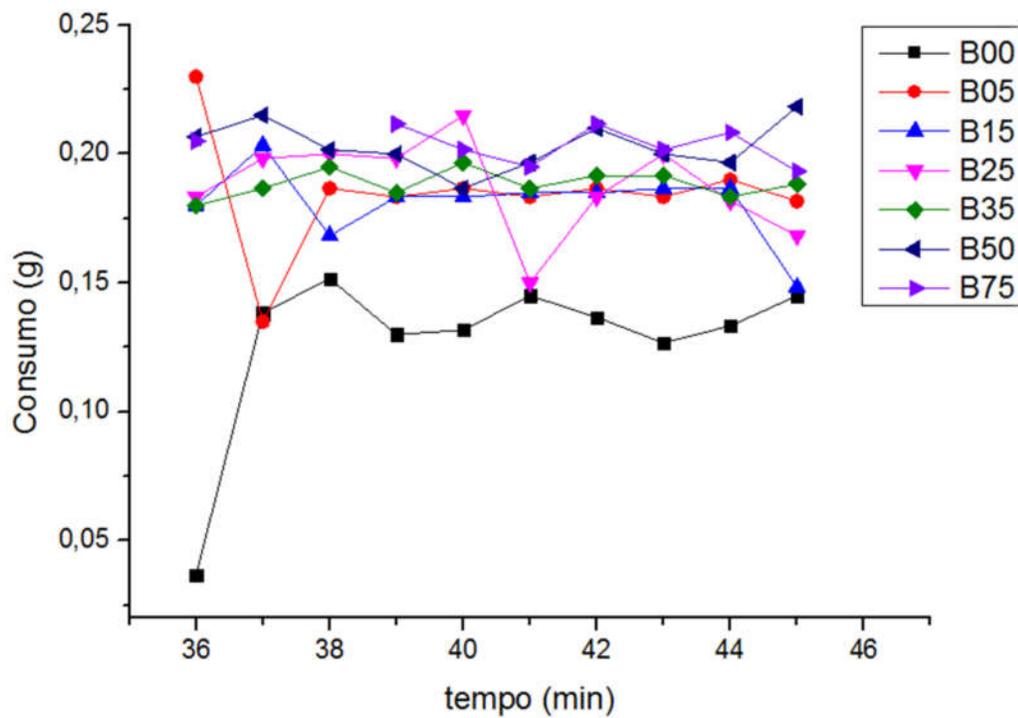
Figura 29: Consumo dos combustíveis sem carga**Figura 30:** Consumo dos combustíveis com uma carga

Figura 31: Consumo dos combustíveis com duas cargas**Figura 32:** Consumo dos combustíveis com três cargas.

Segundo a National Biodiesel Board (2007), a adição de apenas 2% de biodiesel ao diesel com 500 ppm, igual ao diesel metropolitano comercializado no Brasil, melhorou a lubricidade do combustível, reduzindo o desgaste em 47%. As demais misturas apresentaram aumento do consumo específico. Os dois aumentos mais significativos ocorreram nas misturas B50 (5,04%) e B100 (11,45%). Esse aumento foi ocasionado porque o biodiesel possui menor poder calorífico inferior (PCI) quando comparado ao diesel puro. Isso significa que, para liberar a mesma quantidade de energia liberada pelo diesel, o biodiesel necessita de maior quantidade de massa, aumentando o consumo específico do combustível.

5.12 REFINO FÍSICO E QUÍMICO DO ÓLEO RECICLADO

O óleo reciclado inicial apresentou um índice de acidez de 6,72%, após a neutralização houve uma redução drástica para 0,53%, demonstrando assim, este método muito eficiente em relação a inserir este parâmetro dentro do mais adequado possível para produção de biodiesel. O rendimento final desse tratamento foi 41,08% abaixo do citado na literatura que é em média 75% (MANDARINO; ROESSING, 2001). Justifica-se tal resultado, possivelmente, pela quantidade de borra formada, que consiste na mistura de sabão, óleo arrastado, substâncias insaponificáveis e impurezas, essa mistura possui um efeito tensoativo que provavelmente resultou no carreamento de parte do óleo tratado, dificultando a separação somente por decantação. Segundo Mandarino e Roessing (2001) as perdas resultantes da neutralização são devidas ao arraste de óleo neutro pela “borra” e pela saponificação do óleo neutro por excesso de solução de hidróxido de sódio empregada.

A neutralização alcalina apresenta alguns aspectos desfavoráveis para o refino de óleos: saponificação e arraste de óleo neutro, com resultantes perdas de refinação, dificuldades de se tratar óleos com alta acidez e produção de “borras” com baixo valor comercial, como é o caso do óleo reciclado utilizado como fonte de matéria-prima nessa avaliação de refinis. Pode-se também considerar também que o tratamento de um óleo com soda cáustica (hidróxido de sódio) é um método excessivamente drástico (MANDARINO; ROESSING, 2001). Essas e outras considerações conduziram ao desenvolvimento de

sistemas alternativos de refinação. Um dos mais utilizados é a substituição da neutralização com álcalis por destilação dos ácidos graxos livres, o que tornou este tipo de refinação em um processo essencialmente físico.

No refino físico a redução da acidez não foi tão significativa como no químico, como citado anteriormente o óleo inicial apresentava acidez de 6,72% após destilação passou para 4,53%. Observou-se no balão coletor que o líquido evaporado apresentava um aspecto bastante escuro e odor forte característico de ácidos graxos livres e impurezas. Em relação ao rendimento houve bem menos perdas em relação ao físico 84,00%.

De acordo com Mandarino e Roessing (2001) a possibilidade de remover os ácidos graxos livres por destilação baseia-se na considerável diferença entre os pontos de ebulição de ácidos alifáticos e seus ésteres de glicerol. Esses pontos de ebulição variam de acordo com a pressão absoluta. Com a diminuição da pressão, ocorre, também, a diminuição nos pontos de ebulição, tanto dos ácidos graxos quanto dos ésteres de glicerol e, conseqüentemente, do óleo. Como, por exemplo, o ponto de ebulição do óleo de soja a uma pressão absoluta de 0,05 mm de Hg é de 308°C, e à 0,001 mm Hg é de 254°C, e os pontos de ebulição dos ésteres trilaurina, tripalmitina e triestearina são, respectivamente, 244°C, 298°C e 313°C à 0,05 mm de Hg e 188°C, 239°C e 253°C à 0,001 mm de Hg. Além do vácuo, o emprego do vapor de água permite baixar a temperatura de destilação dos ácidos graxos. A refinação física reduz as perdas do óleo e produz, ao invés de “borra”, ácidos graxos 80% a 90% puros. Entretanto, a contínua melhora na qualidade dos óleos brutos, com decréscimo da acidez, aumenta as vantagens do processo.

5.13 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES BIOPOLIMÉRICOS OBTIDOS COM GLICERINAS ORIUNDAS DA TRANSESTERIFICAÇÃO

As cores dos filmes biopoliméricos foram avaliadas por meio dos padrões Hunterlab: L*, variando de 0 (preto) a 100 (branco); a*, do verde (-) ao vermelho (+) e b*, do azul (-) ao amarelo (+) (KUNTE et al., 1997), determinados com um colorímetro Konica Minolta CR-400 a luz do dia. Os biofilmes foram sobrepostos sobre uma superfície de uma placa branca padrão, e os padrões L*, a* e b* foram medidos indicados em tempo real no leitor do aparelho, como já visto o resultado foi determinado pela diferença de cor (ΔE^*) das amostras em relação ao branco.

Na Tabela 13 encontra-se os dados dos filmes biopoliméricos obtidos com glicerinas dos tratamentos 2, 3 e 4 (FG2, FG3 e FG4), respectivamente, em comparação com a glicerina PA.

Tabela 13: Análise de cor dos filmes produzidos, através do colorímetro Konica Minolta CR- 400.

Tratamento	L*	Chroma a*	Chroma b*	Opacidade*	ΔE^*
Glic.PA*	93,4 \pm 0,12 ^B	0,57 \pm 0,02 ^{AB}	6,39 \pm 0,80 ^A	14,67 \pm 0,69 ^{AB}	88,08 \pm 0,10 ^A
FG2	93,48 \pm 0,19 ^B	0,55 \pm 0,02 ^A	6,33 \pm 0,19 ^A	13,72 \pm 1,26 ^A	92,97 \pm 0,22 ^B
FG3	93,05 \pm 0,20 ^A	0,69 \pm 0,02 ^C	7,49 \pm 0,13 ^C	13,29 \pm 0,37 ^{AB}	93,37 \pm 0,11 ^C
FG4	93,31 \pm 0,04 ^B	0,59 \pm 0,01 ^{AB}	6,74 \pm 0,20 ^B	13,40 \pm 0,52 ^{AB}	93,68 \pm 0,04 ^D

*Glic PA – Glicerina PA, FG2 – Biofilme produzido com glicerina do T2, FG3 – Biofilme produzido com glicerina do T3 e FG4 – Biofilme produzido com glicerina do T4

Todos os biofilmes elaborados neste estudo apresentaram a luminosidade acima de 90 conforme consta na Tabela 13, segundo a literatura quanto mais próximo de 100 mais transparentes, portanto, estes tratamentos podem ser considerados claros (CHEN, 1995). Comparando os obtidos com glicerinas oriundas da transesterificação com a glicerina PA, observou-se que houve diferença estatística somente para o FG3, destacando a obtenção destes biofilmes bastante atraentes neste parâmetro.

O parâmetro a* próximos de 0 implica em filmes com pouca tendência a cor esverdeada, pois quanto maior o valor negativo do parâmetro, mas tende ao verde. A tonalidade amarela (b*) dos tratamentos foi diferente em relação ao

glicerol PA, provavelmente por causa das impurezas que a glicerina carrega no processo de transesterificação, observando-se a necessidade da purificação das glicerinhas com algum processo que retire coloração amarela um exemplo citado na literatura utilizado para óleos vegetais é o branqueamento com terra diatomácea.

Segundo Chen (1995), a opacidade do polímero é resultado da morfologia ou estrutura química associada a massa molecular do material. Esta característica deve ser levada em consideração, tendo em vista que a transparência dos biofilmes é um aspecto importante para aceitação do consumidor. Observou-se que não houve diferença estatística entre os tratamentos entre si e também comparando-os com a glicerina PA. Segundo Monedero et al. (2009) a presença de uma fase não miscível dispersa promove a opacidade em função das diferenças no índice de refração das fases e da concentração e tamanho de partícula da fase dispersa, portanto a substituição da glicerina obtida no processo de obtenção de biodiesel não influenciou na opacidade dos mesmos em relação ao glicerol PA como pode ser notado na Tabela 13.

Dados obtidos em relação a espessura, solubilidade em água e permeabilidade ao vapor de água, estão apresentados na Tabela 14.

Tabela 14: Dados dos parâmetros obtidos dos filmes poliméricos dos tratamentos FG2, FG3 e FG4 em comparação com a glicerina PA

Tratamento	ES* (mm)	S* (%)	PVA (g mm dia ⁻¹ kPa ⁻¹ m ⁻²)
Glic. PA	0,034±0,008 ^C	9,10±0,02 ^B	16,36±0,74 ^A
FG2	0,067±0,011 ^A	10,30±2,30 ^A	8,74±1,29 ^{BC}
FG3	0,063±0,013 ^{AB}	8,63±1,73 ^{AB}	9,66±0,39 ^B
FG4	0,054±0,010 ^B	6,37±0,79 ^C	7,12±0,19 ^C

A espessura é um fator determinante e pode causar alterações significativas nas propriedades de barreira dos filmes sintetizados. Sendo que este parâmetro afeta a permeabilidade, propriedades mecânicas e de transparência dos filmes (ABDULLAH; TALIP; 2014). Os estudos em relação a espessura dos biofilmes demonstraram uma diferença estatística menor no filme

da glicerina PA em relação aos tratamentos FG2, FG3 e FG4. Comparando somente os filmes das glicerinas oriundas de biodiesel, observa-se que há uma pequena diferença estatística entre os mesmos, sendo o de menor espessura o FG4.

Os testes de solubilidade em água de um material visam fornecer informações sobre a integridade da amostra após sua imersão em água, à temperatura e tempo específicos (GHASEMLOU et al., 2013). A solubilidade influencia a propriedade de barreira ao vapor de água dos filmes. Para se obter baixa permeabilidade ao vapor de água (dentro de uma grande faixa de umidade relativa), torna-se necessário a utilização de material insolúvel ou pouco solúvel em água. Esse parâmetro é fortemente influenciado pelo tipo e concentração de amido, aditivos e plastificantes adicionados (KAVOOSI et al., 2013). A solubilidade em água é uma importante propriedade dos filmes comestíveis, tanto nas suas aplicações, como na proteção dos alimentos onde a atividade de água é alta, ou ainda quando o filme entra em contato com a água durante o processamento do alimento embalado. Essa solubilidade acaba influenciando outras propriedades de barreira, como a PVA, pois para se obter uma baixa transferência de vapor d'água (dentro de uma grande faixa de umidade relativa), torna-se necessário a utilização de material insolúvel ou pouco solúvel em água, a fim de garantir melhor integridade do produto, propriedades de barreira à umidade e maior vida de prateleira (TONGDEESOONTORN et al, 2011). Analisando a Tabela 14 pode-se perceber que a solubilidade foi diminuída com o filme preparado com a glicerina FG4, o que pode estar relacionado com a origem da matéria-prima de origem, que sofreu o maior tempo de degradação, o que, por sua vez, pode estar relacionada com a natureza hidrofóbica. Não se observou diferença estatística entre a glicerina PA e os tratamentos FG2 e FG3.

A incorporação das glicerinas oriundas do processo de transesterificação reduziu a permeabilidade quando comparado com o filme de glicerina pura (Tabela 14). A baixa transferência de vapor de água entre as cadeias poliméricas dos filmes compostos de glicerina pode ser devido à baixa interação de moléculas altamente polares presentes no óleo e derivados. Assim, moléculas da porção polar podem ter tido pouca influência sobre a matriz de hidrocarbonetos de cadeias longas, possibilitando a água migrar

preferencialmente através da matriz contínua (hidrofílica) e a fase lipídica dispersa aumentar a tortuosidade nas cadeias poliméricas dificultando a difusão de vapor de água (SHELLHAMMER; RHIM, 2005).

5.14 DESESTABILIZAÇÃO DE EMULSÃO, RENDIMENTO, CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E QUÍMICA E PESQUISAS DE CUSTOS DA POLÍTICA P+L

A emulsão foi submetida a uma temperatura de 90°C por 30 min., conforme Apêndice T, resultando numa separação de fases inferior a desejada. Sabendo que sua massa era de aproximadamente 110 g, foi acrescentado ácido fosfórico aos poucos, de modo que se observou que o equivalente a 0,8% da massa da emulsão foi quantia suficiente para que a desestabilização total ocorresse, possibilitando a separação das fases, e obtenção do efluente a ser analisado posteriormente.

Os valores obtidos nos cálculos do rendimento estão apresentados na Tabela 15.

Tabela 15: Valores de rendimento da glicerina.

Massa inicial (g)	Massa final (g)	Teor de glicerina inicial (%)	Teor de glicerina final (%)	Teor de metanol (%)
579,53	405,73	16,22	11,36	4,86

Com os valores obtidos pelo cálculo do rendimento, foi possível determinar que o percentual de glicerina gera na transesterificação corresponde a 11,36%, valor de boa expressão, tendo em vista sua considerável aproximação com o percentual de 10% determinado pela estequiometria. Essa diferença deve-se ao fato de que as impurezas ainda estão presentes no glicerol, que não passou por um procedimento de purificação, e que apresentou um teor de 4,86% de metanol em sua composição anterior a evaporação. Da massa inicial de óleo utilizada, 4,58% é referente ao efluente, o que equivale a 40% da massa final da glicerina.

Na análise de aspecto, notou-se que as amostras não estavam límpidas e isentas de impurezas. A amostra da mistura entre o efluente e a glicerina

apresentou cristais de sal, devido à hidrólise ocorrida ao acrescentar ácido para eliminar o sabão, conforme previamente citado. Esta reação gera sal e água como produtos, sendo que o primeiro ficou em suspensão. A presença de impurezas demonstra a necessidade de que em um segundo momento as amostras deverão passar por um processo de purificação, para que aumente seu valor agregado, bem como sua aplicabilidade. Os dados quantitativos obtidos nas análises estão apresentados na Tabela 16.

Tabela 16: Dados obtidos nas análises das amostras

Parâmetros	Glicerina	Água glicerinosa	Mistura
Acidez (%)	>0,10	55,00±0,02 ^A	28,00±0,00 ^B
Alcalinidade livre (meq/g)	0,400 ±0,010 ^A	<0,10	0,019 ±0,001 ^B
Alcalinidade combinada (%)	11,6 0±0,30 ^A	6,60 ±0,01 ^C	7,80 ±0,01 ^B
Teor de metanol (%)	17,62 ±2,21 ^C	75,82 ±0,23 ^A	45,88±0,12 ^B

Para a análise de acidez, a quantidade presente na glicerina foi inferior ao valor detectável através do método utilizado. Em se tratando do efluente, efetuar a mistura do mesmo com a glicerina foi benéfico, uma vez que diminuiu seu teor de acidez em 56%. Quanto a alcalinidade livre que representa o catalisador ativo, não houve detecção do mesmo presente no efluente pelo método de análise utilizado, porém houve uma diminuição de 0,381 meq/g na quantia presente na glicerina após realizar a mistura. A respeito da quantidade de sabão existente nas amostras, o teste de alcalinidade combinada mostrou que houve uma queda de 54% no teor presente na glicerina ao efetuar a mistura com o efluente, de modo a ser necessária uma menor quantidade de produtos para a posterior eliminação desse sabão. E resultado obtido em relação ao teor de metanol também foi consideravelmente positivo, pois houve uma queda de aproximadamente 30 pontos percentuais na quantidade apresentada pelo efluente após ser misturada, valendo destacar que para nenhuma das análises realizadas, houve correlação de resultados obtidos pela análise estatística.

Da análise de teor de éster, obteve-se que nenhuma das amostras analisadas acusou a presença de ésteres, o que caracteriza um resultado positivo por demonstrar que houve uma total separação de fases no processo de decantação, não tendo sido perdido quantidade considerável de biodiesel, conforme Figura 12.

Sobre a pesquisa de custos realizada com as cinco indústrias de biodiesel a respeito das despesas com os respectivos tratamentos de efluentes, somente uma indústria local retornou com a planilha de custos dos produtos utilizados para o tratamento do efluente gerado na produção, os mesmos estão apresentados na Tabela 17.

Tabela 17: Custos com produtos da ETE de uma empresa de biodiesel.

Produtos	Valor (R\$)	Dosagem/m³	Concentração (%)	Custo (R\$/m³)
Coagulante	2,65	1,5	100	3,98
Polímero	23,73	10	0,12	0,28
Ácido fosfórico	9,60	0,3	85	2,45
Total				6,71

Esta indústria produz, quando operando normalmente, 45m³ de biodiesel por dia. Foram realizados cálculos quanto a quantidade de efluente gerada diariamente e foi possível constatar que ela produz uma média de 2,061m³. Essa quantidade é relativamente pequena, comparada a outras empresas de maior porte e capacidade de produção. Contudo, os produtos utilizados para o tratamento deste efluente acarretam em um custo mensal de aproximadamente R\$ 415,00 para a mesma.

Essa quantidade produzida diariamente gera por volta de 5,11 m³ de glicerina, que detém um baixo valor comercial, girando em torno de R\$1.000,00 a tonelada, de acordo com pesquisas de mercado no estado de Mato Grosso do Sul. A realização da mistura aumentaria em média 40% o volume da mesma, acarretando num maior lucro devido ao aumento da quantidade a ser comercializada. Levando em conta o fato de ser uma empresa de pequeno porte e que não foi considerado para efeito de cálculos os gastos relacionados aos

recursos humanos e aos equipamentos utilizados durante o processo, pode-se considerar as despesas com o tratamento do efluente relativamente altas, e que são custos fixos mensais, tendendo somente a aumentar, conforme aumente sua capacidade de produção.

Ao analisar a produção de empresas de grande porte como as três A, B e C, citadas na Figura 33, cujos nomes foram omitidos por questão de sigilo e que são apresentadas nos dados da ANP como ativas.

Figura 33: Dados da produção de biodiesel de três empresas.

EMPRESA A		
AUTORIZAÇÃO: Nº 370 de 12/8/2011, DOU de 15/8/2011		CAPACIDADE DE PRODUÇÃO (m3/dia): 1352
OBJETO DA AUTORIZAÇÃO: Comercialização	ESPECIFICAÇÃO: Comercialização	
SITUAÇÃO: Ativa		
EMPRESA B		
AUTORIZAÇÃO: Nº 50 de 02/2/2012, DOU de 10/2/2012		CAPACIDADE DE PRODUÇÃO (m3/dia): 1033
OBJETO DA AUTORIZAÇÃO: Operação	ESPECIFICAÇÃO: Planta	
SITUAÇÃO: Ativa		
EMPRESA C		
AUTORIZAÇÃO: Nº 570 de 20/12/2011, DOU de 22/12/2011		CAPACIDADE DE PRODUÇÃO (m3/dia): 900
OBJETO DA AUTORIZAÇÃO: Operação	ESPECIFICAÇÃO: Planta	
SITUAÇÃO: Ativa		

Fonte: ANP (2016)

Foram estimados o volume de efluente gerado e os custos relacionados ao seu tratamento, podendo observar que resultam num valor muito mais expressivo. Para via de cálculos, foi seguida a mesma linha de custo disponibilizada pela empresa local, conforme previamente mencionado. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 18.

Tabela 18: Valores estimados da geração de efluente e seu tratamento das empresas A, B e C.

Empresa	Capacidade de Produção diária (m³)	Efluente gerado diariamente (m³)	Custo mensal de tratamento (R\$)
A	1352	65	13.084,50
B	1033	50,20	10.105,26
C	900	43,74	8.804,86

Com esses dados, nota-se que uma empresa que produz uma quantidade massiva de biodiesel diariamente, acaba produzindo também uma grande quantidade de efluente de forma que seu custo mensal se torna alto. O que possibilita uma maior clareza ao analisar a relevância do estudo aqui apresentado, que além de ter um foco na gestão ambiental, causa um impacto positivo também nos aspectos financeiros das indústrias.

A pesquisa foi feita em escala laboratorial, porém buscando uma similaridade com a metodologia usualmente utilizada em uma indústria de biodiesel, resultando aproximadamente numa quantidade de efluente proporcional ao volume produzido em escala industrial. A água glicerínica gerada do procedimento de purificação do biodiesel contém diversos interferentes que acarretam num alto grau de poluição caso sejam descartados no meio ambiente. É necessário também levar em consideração o custo acarretado pelo tratamento desse efluente, devido ao fato da obrigatoriedade em seguir a legislação para que a empresa seja autorizada a efetuar a produção, causando um aumento na quantidade de materiais, equipamentos e pessoal necessários para o funcionamento de um setor dedicado a esse fim, a estação de tratamento de efluentes, fato este que desperta a necessidade de uma alternativa de destinação para os efluentes, buscando uma maior praticidade e diminuição dos gastos.

Os resultados obtidos ao longo da pesquisa mostraram a viabilidade desse procedimento, uma vez que houve um decréscimo considerável dos fatores poluentes envolvidos nas análises, tornando possível concluir que existe a possibilidade de uma redução na necessidade de realizar o tratamento do efluente, podendo fazer uma mistura dele com o subproduto da transesterificação, consumindo completamente seu volume ao utilizar uma proporção de 1:1, pois sua quantidade gerada é menor que a de glicerina, sendo que esta acaba tendo seu volume amplificado.

As pesquisas de custos apontaram que a empresa analisada, possui um gasto de pelo menos R\$ 415,00 mensais com o tratamento de seu efluente, sendo que a mesma produz aproximadamente 1350 m³ de biodiesel mensalmente, o que caracteriza uma capacidade de produção pequena, quando comparada a outras empresas presentes no ramo de biocombustíveis, como as citadas neste trabalho por empresas A, B e C, em que a quantidade produzida, bem como a de efluente gerada e recursos necessários para o tratamento, muito maior. Esses custos poderiam ser reduzidos ao efetuar o que este trabalho propõe, pois a mistura causaria uma redução nos índices poluentes e aumentaria o volume de glicerina. É necessário destacar que posteriormente a mistura passe por um procedimento de purificação, que se dá, porém, de forma mais simples e

com menos custos que o tratamento do efluente, para que então essa glicerina possa ser comercializada no mercado.

6 CONCLUSÃO

A caracterização química realizada nas matérias-primas, mesmo após o tratamento de degradação térmica no óleo de soja refinado, mostrou-se compatível à síntese de produção de biodiesel, já para os óleos industriais, degomado e reciclado, apresentaram índice de acidez superior aos degradados. Comparando-se o índice de acidez da amostra S1 em relação a S2, S3 e S4, ocorreu uma diferença significativa estatisticamente, devido a degradação lipídica que essas foram expostas. O rendimento da síntese reacional externou claramente os efeitos do tempo de aquecimento, sendo que a reação com o óleo S4 apresentou rendimento inferior aos demais óleos e ao encontrado na literatura. Outra consequência do efeito da degradação térmica dos óleos foi o rendimento final da fase glicerínica ao mesmo passo de sua caracterização. A glicerina oriunda do óleo S4 apresentou o maior teor de sabões devido a elevada acidez presente anteriormente no S4.

Noutra perspectiva, na caracterização física e química dos biodieseis dos tratamentos T1, T2, T3, T4, T5 e T6, obtidos a partir dos óleos S1, S2, S3, S4, S5 e S6, notou-se que T1 destacou-se por apresentar o maior teor de glicerol. No parâmetro Índice de acidez, percebe-se que nas amostras as quais tiveram seus óleos previamente degradados houve uma relação diretamente proporcional. A amostra que apresentou o maior Índice de Acidez foi a oriunda do óleo reciclado, demonstrando uma correlação entre as amostras de biodiesel preparadas em laboratório com suas respectivas degradações e o óleo reciclado que realmente passou pelo processo de fritura de alimentos ou atividades similares. Na corrosividade ao cobre o T6 destacou-se positivamente em relação ao poder de corrosão devido a sua maior acidez. O ensaio resíduo de carbono relacionou-se diretamente com a glicerina total, devido a quantidade de óleo residual nas amostras de biodiesel. T6 apresentou maior poder calorífico, relacionando somente os biodieseis degradados, T3 apresentou menor poder calorífico, o que apresenta maior acidez, menor estabilidade, ou seja, as etapas de degradação a qual a matéria-prima passa além de interferir nestes parâmetros.

T5 apresentou a maior estabilidade a oxidação a 110°C, devido a sua matéria-prima, óleo de soja degomado, comparando-se a estabilidade oxidativa

dos T1, T2, T3 e T4, notou-se a influência do tempo de exposição ao aquecimento que o óleo sofreu antes da reação de transesterificação. T4 apresentou a menor estabilidade a oxidação, confirmando uma correlação entre parâmetro e a degradação lipídica prévia. Os tratamentos T1 e T3 apresentaram maior teor de éster, resultado já esperado para o primeiro tratamento já que neste não houve nenhuma degradação na sua origem, portando maior pureza. T6 apresentou menor teor de éster devido as impurezas acarretadas pelo processo de fritura da matéria-prima que a originou. Comparando somente os biodieseis oriundos de óleos degradados desconsiderando o tratamento 1, T3 destacou-se por apresentar um maior teor de ésteres que T2 e T4.

No fracionamento cromatográfico houve diferença estatística somente para T6 em relação aos demais, na composição do éster miristato de metila C14 (0)%, este destaca-se dos demais tratamentos pois não se pode afirmar ao certo a origem da matéria-prima, já os demais são oriundos de óleo de soja comercial, segundo a literatura não se detecta ácido mirístico em óleo de soja.

O estudo comparativo fluorimétrico demonstrou que entre o óleo de soja e T1, há uma redução da intensidade para o biodiesel em relação ao óleo. Observou-se também uma redução de intensidade de fluorescência com o aumento do tempo de degradação.

Na Combustão do diesel e das misturas diesel e biodiesel 8%, observou-se que o diesel puro se destacou com o menor consumo em relação ao acréscimo de 8% de biodiesel nas misturas MT1, MT2, MT3 e MT4 com as adições de cargas, as misturas MT2, MT3 e MT4 não apresentaram variação significativa no seu consumo já a MT1 apresentou o maior consumo. O poder calorífico das amostras MT1, MT2, MT3 e MT4 foi menor que o diesel puro confirmando assim o menor consumo em relação a este. Notou-se que dentre as misturas a que apresentou consumo maior foi o MT1 seguido pelo MT4 e MT3 e a mistura de menor consumo foi o MT2 se assimilando mais ao diesel puro.

O consumo de combustível das misturas em maiores proporções (B0, B5, B15, B25, B35, B50 e B75) no tempo sem adição de cargas, observou-se que quando se adicionou a primeira carga ao motor houve um aumento na quantidade de combustível consumido, este consumo aumenta com as adições de carga praticamente em todas as misturas de combustível testada. Os dois

aumentos mais significativos ocorreram nas misturas B50 (5,04%) e B100 (11,45%).

O comparativo entre os refinamentos físico e químico do óleo reciclado, demonstrou que o físico não apresentou uma redução brusca no índice de acidez em relação ao químico, mas em contrapartida apresentou um melhor rendimento.

Os filmes biopoliméricos elaborados neste estudo apresentaram a luminosidade acima de 90 podendo ser considerados claros. Comparando os obtidos com glicerinas oriundas da transesterificação com a glicerina PA, observou-se que houve diferença estatística somente para o FG3, destacando a obtenção destes biofilmes bastante atraentes neste parâmetro. O parâmetro a^* próximos de 0 implica em filmes com pouca tendência a cor esverdeada, pois quanto maior o valor negativo do parâmetro, mais tende ao verde. A tonalidade amarela (b^*) dos tratamentos foi diferente em relação ao glicerol PA. Observou-se que em relação a opacidade não houve diferença estatística entre os tratamentos entre si e também os comparando com a glicerina PA, este parâmetro deve ser levado em consideração, tendo em vista que a transparência dos biofilmes é um aspecto importante para aceitação do consumidor.

Os estudos em relação a espessura dos biofilmes demonstraram uma diferença estatística menor no filme da glicerina PA em relação aos tratamentos FG2, FG3 e FG4. Comparando somente os filmes das glicerinas oriundas de biodiesel, observou-se que há uma pequena diferença estatística entre os mesmos, sendo o de menor espessura o FG4. No parâmetro solubilidade notou-se uma redução com o filme preparado com a glicerina FG4, realizando o comparativo com a glicerina PA e os tratamentos FG2 e FG3 não se observou diferença estatística. A incorporação das glicerinas oriundas do processo de transesterificação reduziu a permeabilidade quando comparado com o filme de glicerina pura.

7 REFERÊNCIAS

ABIOVE - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DAS INDÚSTRIAS DE ÓLEOS VEGETAIS. **Complexo biodiesel: comparativo biodiesel e diesel**. Disponível em <http://www.abiove.com.br>, acesso em dezembro de 2016.

ADEWALE, P.; DUMONT, M. J.; NGADI, M. **Recent trends of biodiesel production from animal fat wastes and associated production techniques**. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 45, n. 10, p. 574-588, 2015.

ANP. **Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis**. Disponível em: < <http://www.anp.gov.br/biocombustiveis>>. Acesso em março de 2016.

AL-HASSAN, A. A.; NORZIAH, M. H. **Starch-gelatin edible filmes: Water vapor permeability and mechanical properties as affected by plasticisers**. *Food Hydrocolloids*. 26 (1), 108-117, 2012.

ANTARES, P. V. A.; BLANCA, A. L. Fundamento del motor diesel. **Tractores y motores agrícolas**. Madrid: Rivadeneyra,. P. 37-40, 1980.

ANDRADE-MOLINA, T. P. C.; SHIRAI, M. A.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F. **Active biodegradable packaging for fresh pasta**. *LWT- Food Science and Technology*,. 54, 25-29, 2013.

A.O.C.S.- AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY. **Official and tentative methods**. 3a. ed. Champaign; 1983.

A.O.C.S.- AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY. **Official methods and recommended practices**., 4.ed. Champaign, 1989.

ARAUJO-FARRO, P. C. **Desenvolvimento de filmes biodegradáveis a partir de derivados do grão quinoa (*Chenopodium quinoa Willdenow*) da variedade "Real"**. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) UNICAMP. Universidade Estadual de Campinas – Campinas, 320 p. 2008.

ASTM, American Society for testing and Materials, **Standard methods of water vapor transmission of materials**. Método: E00996-00. In: ASTM annual book of ASTM standards, p. 160-168, 2000 b.

ASTM D 6304-04 - **Standard Test Method for Determination of Water in Petroleum Products**, Lubricating Oils, And Additives by Coulometric Karl Fischer Titration, 2005

ASTM D 189 **RAMSBOTTOM test / petrotest**, 2005

BIODIESEL STANDARD; *EN 14214*, **European Standard Organization**, 2003.

BORUGADDA, V. B.; GOUD, VAIBHAV V. **Biodiesel production from renewable feedstocks: Status and opportunities**. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 16, p. 4763-4784, 2012.

BRASIL. ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC nº 270, de 22 de setembro de 2005. **Aprova o “Regulamento Técnico para óleos vegetais, gorduras vegetais e creme vegetal”**. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, DF, 23 set. 2005.

BRASIL. Lei nº. 11.097, de 13 de janeiro de 2005. **Dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira**; altera as Leis nos 9.478, de 6 de agosto de 1997, 9.847, de 26 de outubro de 1999 e dá outras providências, 2015.

BRITO, G.F.; AGRAWAL, P.; ARAÚJO, E.M.; MELO, T.J.A. **Biopolímeros, Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes**. Revista Eletrônica de Materiais e Processos, Campina Grande, v; 6, n. 2. 127-139, 2011.

BUENO, A. V. **Análise da Operação de Motores Diesel com Misturas Parciais de Biodiesel**. 2006. 103 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Mecânica, Energia, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.

CAETANO, L.; JUNIOR, L., A., D.; **Estudo Comparativo da Queima de Óleo B.P.F. e de Lenha em Caldeiras**. XII CREEM, Instituto Politécnico Nova Friburgo, 2004.

CARDONE, M. et al. **Brassica carinata as an alternative oil crop for the production of biodiesel in Italy: agronomic evaluation, fuel production by transesterification and characterization**, Biomass and Bioenergy, 25, p. 623 - 636, 2003.

CASTELLANELLI, M.; SOUZA, S. N. M.; SILVA, S. L.; KAILER, E. K. **Desempenho de motor ciclo Diesel em bancada dinamométrica utilizando misturas diesel/biodiesel**. Engenharia Agrícola, v.28, p.145-153, 2008.

CAVALLARI, P. I. **Avaliação dos processos de purificação do biodiesel por via seca**. 2012. 46 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Química, USP, Lorena, 2012.

CHANG, Y. P.; KARIM, A, A.; SEOW, C. C. **Interactive plasticizing anti plasticizing effects of water and glycerol on the tensile properties on tapioca starch films**. Food Hydrocolloids, v. 20, p. 1-8. 2006.

CHEN, H. **Functional properties and applications of edible films made of milk proteins**. Journal of Dairy Science, v. 78, n. 11, p. 2563 – 2583, 1995.

CHIMENEZ, T. A., OLIVEIRA, S. L. **Espectroscopia de Fluorescência como ferramenta para caracterização de biodiesel e monitoramento de processos de Degradação**. Dissertação de Mestrado, Dourados, UFGD, 2011.

CHIUMARELLI, M.; HUBINGER, M. D. **Evaluation of edible films and coatings formulated with cassava starch, glycerol, carnauba wax and stearic acid.** Food Hydrocolloids 38. 2014. 20-27.

DABDOUB, M.; BRONZEL, J. **Biodiesel: visão crítica do status atual e perspectivas na academia e na indústria.** Química Nova, Vol. 32, No. 376-792, 2009.

DAMY, P. C.; JORGE, N. **Determinações físico-químicas dos óleos de soja durante o processo de fritura descontínua.** XVII Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia de Alimentos. SBCTA, Fortaleza, vol. 2, cap. 5, 2000.

DIB, F. H. **Produção de biodiesel a partir de óleo residual reciclado e realização de testes comparativos com outros tipos de biodiesel e proporções de mistura em um moto-gerador.** Dissertação de mestrado em Engenharia mecânica, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, 2010, São Paulo, SP.

DICASTILLO, C. L.; CASTRO-LOPEZ, M. D. M.; LOPEZ-VILARINO, J.M.; GONZALEZ-RODRÍGUEZ, M. V. **Immobilization of green tea extract on polypropylene films to control the antioxidant activity in food packaging.** Food Res. Int. 2013, 53, 522–528.

EN 14112, **Determining the Oxidation Stability of Biodiesel** , 2005

FAI, E. C.; SOUZA, M. R. A.; BARROS, S. T.; BRUNO, N. V.; FERREIRA, M. S. L.; GONÇALVES, E. C. B. A. **Development and evaluation of biodegradable films and coatings obtained from fruit and vegetable residues applied to fresh-cut carrot (*Daucus carota* L.).** Postharvest Biology and Technology. 112,. 194–204, 2016.

FOX, N. J.; STACHOWIAK, G. W. **Vegetable oil-based lubricants – A review of oxidation.** Tribology International, v. 40, p. 1035-1046, 2007.

FREIRE, P. C. M.; MANCINIFILHO, J.; FERREIRA, T. A. P. C. **Principais alterações físico-químicas em óleos e gorduras submetidos ao processo de fritura por imersão: regulamentação e efeitos na saúde.** Revista de Nutrição, v. 26, n. 3, p. 353-368, 2013.

FRITSCH, C. W.; **Measurements of frying fat deterioration: A brief review.** Journal of the American Oil Chemists' Society, v. 58, issue 3, p. 272-274, 1981.

FUKUDA, H.; KONDO, A.; NODA, H. **Biodiesel fuel production by transesterification of oils.** Journal of Bioscience and Bioengineering. 92, 5, 405-416, 2001.

GALUS, S., KADZI, J. **Food applications of emulsion-based edible films and coatings.** Trends in Food Science & Technology. 2015. 45, 273–283.

GHASEMLOU, M.; ALIHEIDARI, N.; FAHMI, R.; SHOJAEI-ALIABADI, S.; KESHAVARZ, B.; CRAN, M. J.; KHAKSAR, R. **Physical, mechanical and barrier properties of corn starch films incorporated with plant essential oils**. Carbohydrate Polymers. 98(1), 1117–1126, 2013.

GERTZ, C. **Chromatographische methoden bei der untersuchung von fritierfetten**. Fette, Seifen, Anstrichmittel, v. 88, n. 12, p. 475-488, 2000.

GENNADIOS A., MCHUGH T. H., WELLWE, C. L., KROCHATA, J. M. **Edible coatings and films based on proteins**. In: Krochta, J. M., Baldwin, E. A., NISPEROS – CARRIEDO, M. (eds). **Edible coatings and films to improve food quality**. Techomic Publishing Co, Inc. Lancaster USA, 1994.

GONTARD, N.; DUCHEZ, C.; CUQ, J.; GUILBERT, S; **Edible composite films of wheat gluten and lipids: Water vapor permeability and other physical properties**. Int. J. Food Sei. Technol., v. 29, p. 39 – 50, 1994.

GRANGEIRO, Rosa Virgínia Tavares. **Caracterização da água de lavagem proveniente da purificação do biodiesel**. 2009. 53 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química, UFPA, João Pessoa, 2009

GUILBERT, S.; BIQUET, B. **Películas y envolturas comestibles de los alimentos de gran consume**. Ed. Acríbia S. A. 22, 331-371, 1995.

GUTIÉRREZ, T. J.; MORALES, N. J.; TAPIA, M. S.; PÉREZ, E.; FAMÁ, L. **Corn Starch 80:20 “Waxy”:Regular, “Native” and Phosphated, as Bio-Matrixes for Edible Films**. Procedia Materials Science, 8, 2015, 304-310.

KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J. **The Biodiesel Handbook**, Champaign, Illinois: AOCS Press, p. 328, 2006.

KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P. **Manual do Biodiesel**. Traduzido do original “The Biodiesel Handbook” por Luiz Pereira Ramos. Editora Edgard Blücher, São Paulo – SP, 2007.

KNOTHE, G. **Some aspects of biodiesel oxidative stability**. Fuel Processing Technology, v. 88, p. 669–677, 2007.

KONDER, P. **Motor diesel, como funciona**. 2016. Disponível em: <<http://retificaitajaiense.com.br>>. Acesso em: 15 ago. 2016.

KUNTE, L.A.; GENADIOS, A.; CUPPETT, S.L.; HANNA, M.A.; WELLWE, C.L. **Cast films form soy protein isolates and fractions**. Cereal Chemistry, Vol.74, n.2, p.115-118,1997.

JARAMILLO, C. M.; SELIGRA, P. G.; GOYANES, S.; BERNAL, C.; FAMÁ, L. **Biofilms based on cassava starch containing extract of yerba mate as antioxidant and plasticizer**. Starch/Stärke. 67, 780–789, 2015.

JOST, V.; KOBSIK, K.; SCHMID, M.; NOLLER, K. **Influence of plasticiser on the barrier, mechanical and grease resistance properties of alginate cast films.** Carbohydrate Polymers, 110, 309–319, 2014.

LAGARÓN, J. M.; LÓPEZ-RUBIO, A.; JOSÉ FABRA, M. **Bio-based packaging.** Journal of Applied Polymer Science, 133(2), 2016.

LAOHAKUNJIT, N.; NOOMHORM, A. **Effect of Plasticizers on Mechanical and Barrier Properties of Rice Starch Film.** Starch. 56(8), , 348–356, 2004.

LEE, W. M. et al. **Toxicity and bioavailability of copper nanoparticles to the terrestrial plants mung bean (*Phaseolus radiatus*) and wheat (*Triticum aestivum*): Plant agar test for water-insoluble nanoparticles.** Environmental Toxicology and Chemistry, v. 27, n. 9, p. 1915-1921, 2008.

LIMA, J.R.O.; SILVA, R.B.; SILVA, C.C.M.; SANTOS, L.S.S.; SANTOS JUNIOR., J.R.; MOURA, E.M.M.; MOURA, C.V.R. **Biodiesel de babaçu (*Orbignyasp.*) obtido por via etanólica.** Química Nova, v. 30, n. 3, p. 600-603, 2007.

LIMA, J. R. O., SILVA, R.B.; SILVA, C.C.M.; SANTOS, L.S.S.; SANTOS JUNIOR.,, **Biodiesel of tucum oi, synthesized by methanoic and ethanoic routes.** Fuel, 87, 1718-1723, 2008.

LIU, F.; CHIOU, B. S.; AVENA-BUSTILLOS, R. J.; ZHANG, Y.; LI, Y.; MCHUGH, T. H.; ZHONG, F. **Study of combined effects of glycerol and transglutaminase on properties of gelatin films.** Food Hydrocolloids. 65, 2017.

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

LUCHESI, L.; FRICK, J. M.; PATZER, V. L.; SPADA, J. C.; TESSARO, I. C. **Synthesis and characterization of biofilms using native and modified pinhão starch.** Food Hydrocolloids, 45, 203–210, 2015.

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

MA, F.; CLEMENTS, L. D.; HANNA, M. A.; **Ind. Eng. Chem. Res.** 37: 3768, 1998.

MAGALHÃES, K. F.; CAIRES, A.R.L.; SILVA, M.S.; ALCANTARA, G.B.; OLIVEIRA, S.L. **Endogenous fluorescence of biodiesel and products thereof: Investigation of the molecules responsible for the effect.** Fuel, 119, p.120-128, 2014.

MASJUK, H.; ZAKI, A. M.; SAPUAN, S. M. **A rapid test to performance, emission and wear of a diesel engine fueled with palm oil diesel.** Journal of American Oil Chemical Society, v.70, p.1021-1025, 1993.

MANDARINO, J. M. G.; ROESSING, A. C. **Tecnologia para produção do óleo de soja: descrição das etapas, equipamentos, produtos e subprodutos.** Documentos / Embrapa Soja, ISSN 1516-781X; n. 171, Londrina, Embrapa Soja, 2001.

MAPA, Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, **Uso de biodiesel no Brasil e no mundo**, 1º Edição, 2015.

MEHER, L.C.; VIDYA SAGAR, D.; NAIK, S.N. **Technical aspects of biodiesel production by transesterification - a review.** Renewable and Sustainable Energy Reviews, 10:248–268, 2006]

MENDES, D. B.; SERRA, J. C. V. **Glicerina: uma abordagem sobre a produção e o tratamento.** Revista Liberato, v. 13, n. 20, p.1-9, 2012.

MONEDERO, F. M.; FABRA, M. J.; TALENS, P.; CHIRALT, A. **Effect of oleic acid–beeswax mixtures on mechanical, optical and water barrier properties of soy protein isolate based films.** Journal of Food Engineering. 91(4), 2009, 509–515.

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

OSAWA C.C., GONÇALVES L.A.G., MENDES F.M. **Avaliação dos óleos e gorduras de fritura de estabelecimentos comerciais da cidade de Campinas/SP.** Alim Nutr 21(1): 47-55, 2010.

NBR 14448 – Produtos de petróleo – **Determinação do índice de acidez pelo método de titulação potenciométrica**, 2005.

NBR 14359 – Produtos de petróleo– **Determinação da corrosividade – Método da lâmina de cobre**, 2005.

PARENTE, E. J. S. **Biodiesel: Uma Aventura Tecnológica num País Engraçado.** Unigráfica: Fortaleza, Brasil, 2003.

PIZATO, S.; CORTEZA-VEJA, W.R.; PRENTICE-HERNANDEZ, C.; BORGES, C. D. **Efeito da Aplicação de diferentes rendimentos comestíveis na conservação das maçãs Royal Gala minimamente processadas.** Semina: Ciências Agrárias, Londrina, v.34, n. 1, p.253 – 264, 2013.

PODSHIVALOV, A; ZAKHAROVA, M; GLAZACHEVA, E; USPENSKAYA, M. **Gelatin/potato starch edible biocomposite films: Correlation between morphology and physical properties.** Carbohydrate Polymers. 152, 351–360, 2017.

RAMALHO, H. F.; SUAREZ, P. A. Z. **A química dos óleos e gorduras e seus processos de extração e refino.** Revista Virtual de Química, v. 5, p. 2–15, 2013.

REDA, S. Y.; CARNEIRO, P. I. B. **Óleos e gorduras: Aplicações e implicações**. Analytica, v. 17, n. 60, 2007.

RESTREPO-FLÓREZ, J.; BASSI, A.; THOMPSON, M. R. **International biodeterioration & Biodegradation. Microbial degradation and deterioration of polyethylene: A review**, 2014. 88.

RODRIGUES, P. M. **Produção de Biodiesel: Considerações sobre as diferentes matérias-primas e rotas tecnológicas de processos**. Ciências Biológicas da Saúde, p. 21–47, 2011.

ROSSI, M. T. B.; BARATA, M. M. L. **Barreiras à Implementação de Produção Mais Limpa Como Prática de Ecoeficiência em Pequenas e Médias Empresas no Estado do Rio de Janeiro**. In: INTERNATIONAL WORKSHOP ADVANCES IN CLEANER PRODUCTION, 2009, São Paulo.

SANIBAL, E. A.; MANCINIFILHO, J. **Food Ingred**. South Am., 18, 64, 2002.

SANTACRUZ, E.; RIVADENEIRA, C.; CASTRO, M. **Edible films based on starch and chitosan. Effect of starch source and concentration, plasticizer, surfactant's hydrophobic tail and mechanical treatment**. Food Hydrocolloids. 49, 89–94, 2015.

SILVA, C. C. M. et al. **Viability study the use of glicerol transesterified in the production of biofilms**. International Conference on Sustainable Bioplastics, Alicante, Spain, 2016a.

SILVA, C. C. M. et al. **Study of frying oil use in biodiesel production, applying techniques of environmental management in university city UEMS/UFGD**. International Conference on Sustainable Bioplastics, Alicante, Spain, 2016b.

SILVA, E. M S; SILVA, A. C. **Desestabilização de emulsões de óleo em água pela adição da “baba” do quiabo (*Abelmoschus esculentus*) extraída a quente**. CONPEEX, UFG Goiania, 2013.

SHELLHANMER, T. H., RHIM, J.W.,. **Lipid-based edible filmes and coaching**, In, Han, J. H. (Ed) **Inovation in Food Packaging Elsevier**, London pp 362 -383, 2005.

SORADECH, S.; NUNTHANID, J.; LIMMATVAPIRAT, S.; LUANGTANA-ANAN, M. **Utilization of shellac and gelatin composite film for coating to extend the shelf life of banana**. Food Control. 73, 1310–1317, 2017.

TONGNUANCHAN, P.; BENJAKUL, S.; PRODPRAN, T.; NILSUWAN, K. **Emulsion film based on fish skin gelatin and palm oil: Physical, structural and thermal properties**. Food Hydrocolloids. 48, 248–259. doi: 10.1016/j.foodhyd.2015.02.025. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0268005X15000867>, 2015.

TONGDEESOONTORN, W.; MAUER, L. J.; WONGRUONG, S.; SRIBURI, P.; RACHTANAPUN, P. **Effect of carboxymethyl cellulose concentration on physical properties of biodegradable cassava starch-based films**. Chemistry Central Journal. 5(6), < <https://ccj.springeropen.com/articles/10.1186/1752-153X-5-6>, 2011.

TORIGOE, C.; IWAKI, T.; NOJI, M.; NAKANISHI, M. **Antibodies for fluorescent molecular rotors**. Biochemistry. 32:7589–7592, 1993.

WERNER, E. M.; BACARJI, A. G.; HALL, R. J. **Produção Mais Limpa: Conceitos e Definições Metodológicas**. In: SIMPÓSIO DE EXCELÊNCIA EM GESTÃO E TECNOLOGIA. Resende, 2016.

WESTBROOK, S. R. **Significance of Tests for Petroleum Products**, 7th ed., ASTM International: West Conshohocken, cap. 6, 2003.

XUE, J.; GRIFT, T. E.; HANSEN, A. C. **Effect of biodiesel on engine performances and emissions**. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v.15, p.1098-1116, 2011.

ZANIN, F. G. et al. **A one-pot glycerol-based additive-blended ethyl biodiesel production: A green process**. Bioresource Technology, v. 143, p. 126–130, 2013.

ZHANG, W.; XIAO, H.; QIAN, L. **Beeswax–chitosan emulsion coated paper with enhanced water vapor barrier efficiency**. Appl Surf Sci 300, 80–85, 2014.

APÊNDICE

Apêndice A: Procedimento de degradação térmica do óleo de soja



Fonte: Autor

Apêndice B: Amostra de óleo após processo degradativo



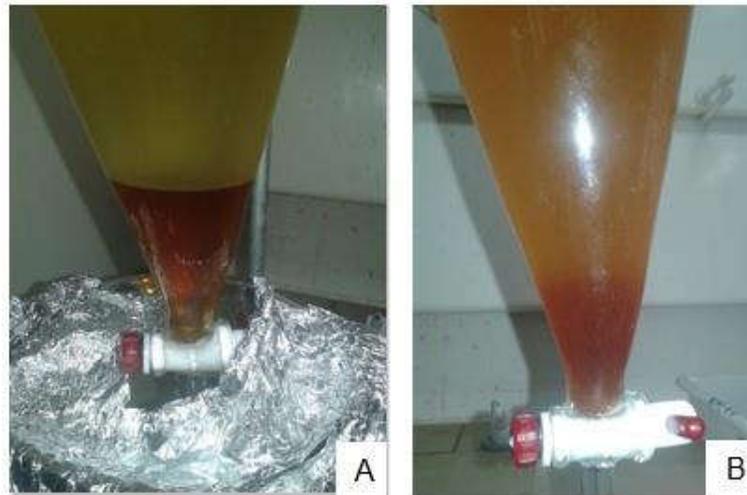
Fonte: Autor

Apêndice C: Etapas reacionais da transesterificação seguida de decantação inicial



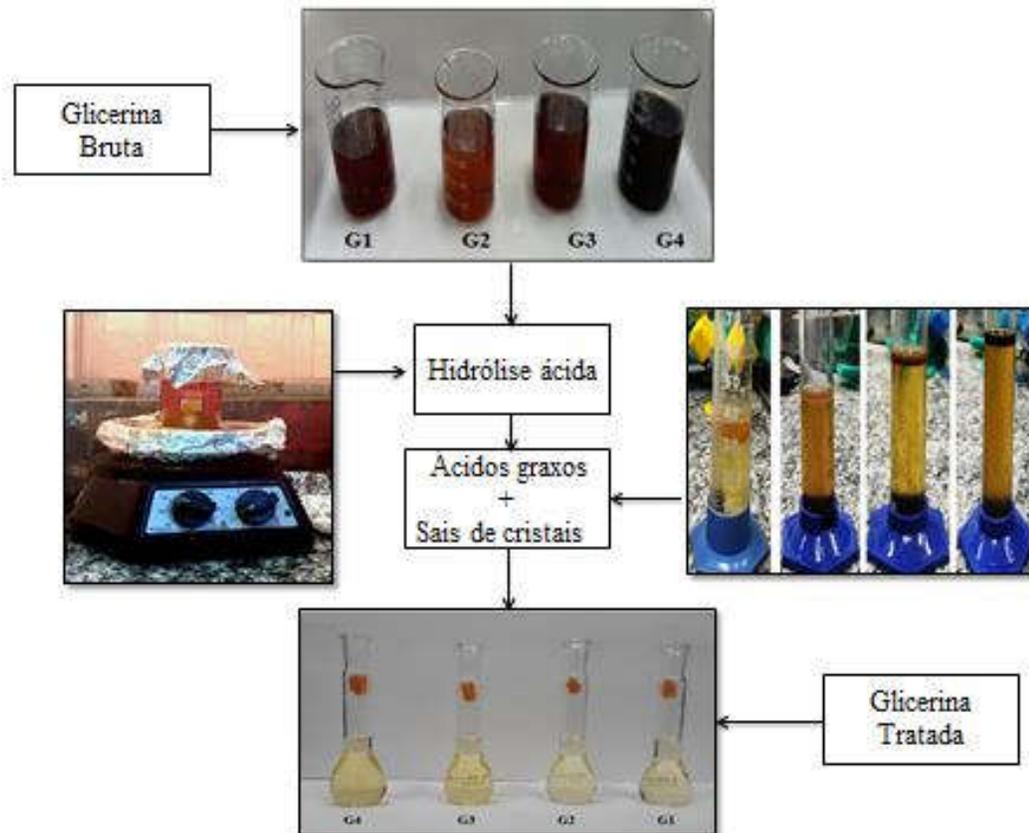
Fonte: Autor

Apêndice D: Separação das fases - A após primeira etapa e B após segunda de transesterificação



Fonte: Autor

Apêndice E: Hidrólise, decantação e separação das fases glicerinosas dos tratamentos



Fonte: Autor

Apêndice F: Decantação após a primeira lavagem do éster metílico



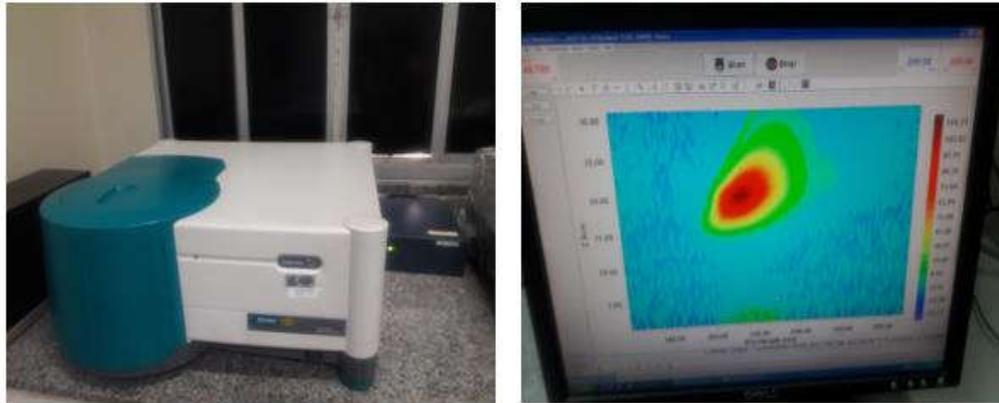
Fonte: Autor

Apêndice G: Equipamento Rancimat, modelo 743 (METROHM), conforme EN 14112 ANP (2014)



Fonte: Autor

Apêndice H: Equipamento fluorímetro



Fonte: Autor

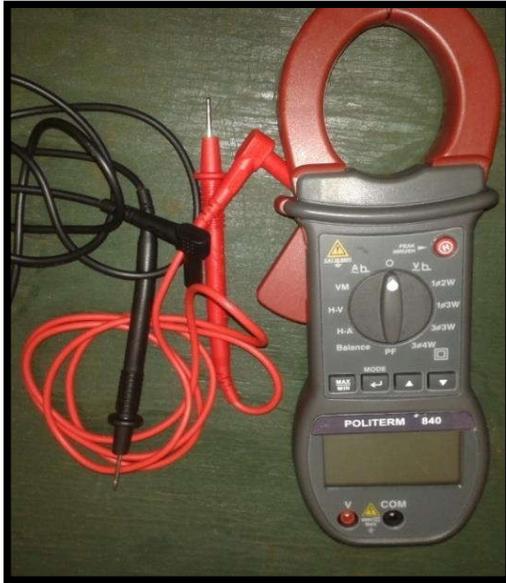
Apêndice I: Motor ciclo diesel utilizado nos testes

Fonte: Autor

Apêndice J: Resistências

Fonte: Autor

Apêndice L: Alicate e Multímetro



Fonte: Autor

Apêndice M: Balança

Fonte: Autor

Apêndice N: Sistema completo de combustão

Fonte: Autor

Apêndice O: Evaporador rotativo

Fonte: Autor

Apêndice P: Reação de transesterificação e decantação do óleo degomado para a obtenção do efluente

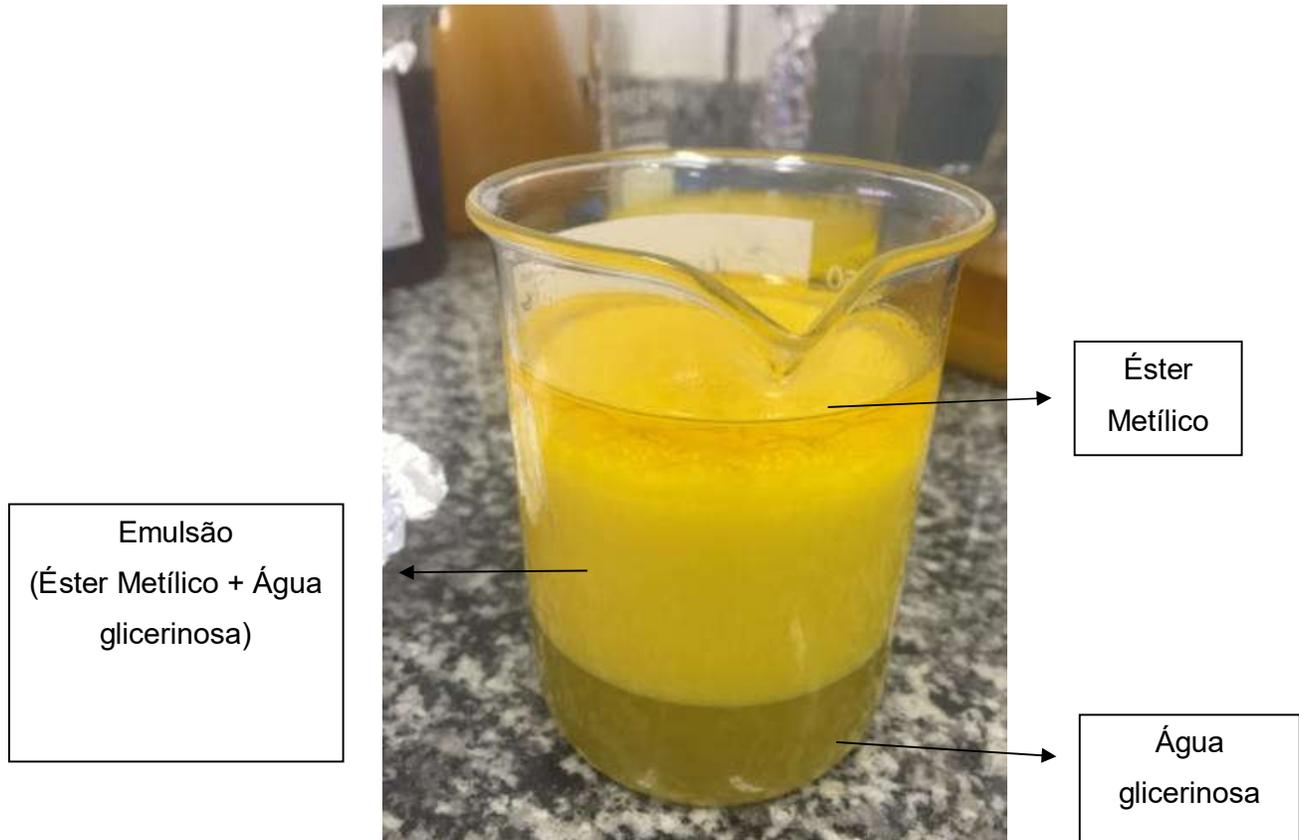


Fonte: Autor

Apêndice Q: Decantação da primeira e segunda lavagem dos ésteres, respectivamente



Fonte: Autor

Apêndice R: Emulsão resultante da lavagem dos ésteres.

Fonte: Autor

Apêndice S: Amostras de glicerina (A), mistura (B) e efluente (C).

Fonte: Autor

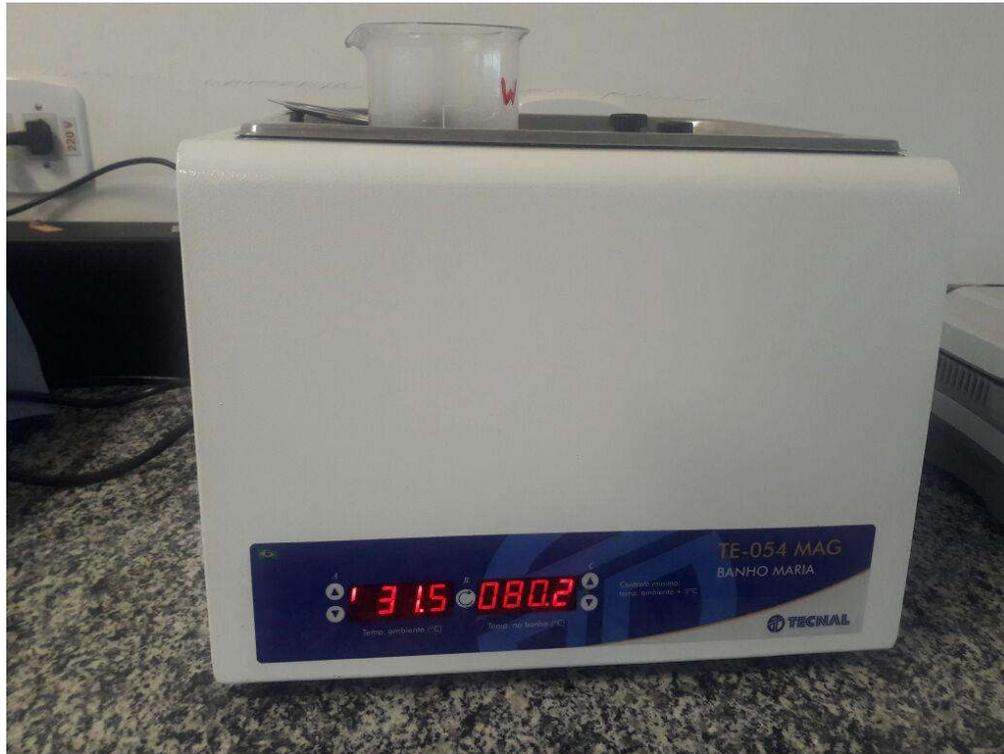
Apêndice T: Aquecimento para quebra de emulsão

Fonte: Autor

Apêndice S: Amostras de glicerina (A), mistura (B) e efluente (C)

Fonte: Autor

Apêndice V: Preparo dos filmes biopoliméricos



Fonte: Autor

Apêndice X: Amostras de biodiesel armazenadas em frascos âmbar

Fonte: Autor