

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA  
Pró-Reitoria de Pesquisa e de Pós-Graduação  
Programa de Pós-Graduação *Stricto sensu*  
Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos

CARMEN LÚCIA VOIGT

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA DE  
BIOCOMBUSTÍVEL DE ÓLEO DE FRITURA**

PONTA GROSSA  
2009

CARMEN LÚCIA VOIGT

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA DE  
BIOCOMBUSTÍVEL DE ÓLEO DE FRITURA**

Dissertação apresentada à banca examinadora como um dos requisitos à obtenção do grau de Mestre em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Área de Avaliação Tecnológica de Matérias-primas, para o Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos da Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Orientador: Prof. Dr. Paulo I. Borba Carneiro

PONTA GROSSA  
2009

Ficha Catalográfica Elaborada pelo Setor de Processos Técnicos BICEN/UEPG

V892s Voigt, Carmen Lúcia  
Síntese e caracterização espectroscópica de biocombustível de  
óleo de fritura. / Carmen Lúcia Voigt. Ponta Grossa, 2009.  
99f.  
Dissertação ( Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos -  
Área de Avaliação Tecnológica de Matérias-Primas ) - Universidade  
Estadual de Ponta Grossa.  
Orientador : Prof. Dr. Paulo Irajara Borba Carneiro

1. Biocombustível. 2. Óleo de fritura. 3. Espectroscopia  
de UV-Vis . 4. RMN de <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C. I. Carneiro, Paulo Irajara  
Borba . II.T.

CDD : 621.43

# TERMO DE APROVAÇÃO

CARMEN LÚCIA VOIGT

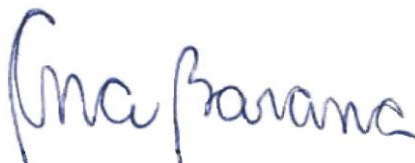
## SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA DE BIOCOMBUSTÍVEL DE ÓLEO DE FRITURA

Dissertação aprovada como um dos requisitos à obtenção do grau de Mestre em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Área de Avaliação Tecnológica de Matérias-primas, para o Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos da Universidade Estadual de Ponta Grossa, pela seguinte Banca Examinadora:



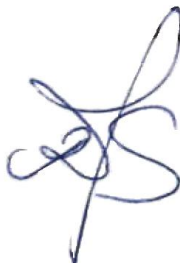
---

Prof. Dr. Paulo Irajara Borba Carneiro  
UEPG/PR



---

Profa. Dra. Ana Cláudia Barana  
UEPG/PR



---

Prof. Dr. Renato João Sossela de Freitas  
UFPR/PR

Ponta Grossa, 29 de setembro de 2009.

Dedico este trabalho  
ao Barrichelo  
pelo apoio, carinho e  
companheirismo  
durante as inúmeras  
horas de trabalho.

## AGRADECIMENTOS

Ao Senhor Deus por me dotar de razão, inteligência e vontade, sendo meu refúgio e minha fortaleza!

Aos meus Pais pelo carinho e apoio em todos os momentos e por acreditarem em mim.

Ao Ronaldo pela paciência, ajuda, amor e compreensão em todas as horas.

Ao Prof. Dr. Paulo Irajara Borba Carneiro pela amizade e paciência contribuindo sempre com seus conhecimentos e sugestões na orientação desta dissertação.

A Profa. Dra. Neiva Deliberalli Rosso pelos ensinamentos, conselhos, amizade, apoio e incentivo em todos os momentos.

A Universidade Estadual de Maringá (UEM), pelos registros dos espectros de RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ .

Ao Prof. Dr. Renato João Sossela de Freitas e a Profa. Dra. Ana Cláudia Barana pela participação na banca e contribuições ao trabalho.

A Profa. Dra. Nelci Catarina Chiquetto pela participação no exame de qualificação e pelas sugestões para melhoria do trabalho.

A todos os professores e colegas do curso de pós-graduação que direta ou indiretamente contribuíram para a conclusão deste trabalho.

## RESUMO

Neste trabalho foram estudadas as sínteses de biocombustível por transesterificação etanólica ácida, utilizando óleo de fritura como matéria-prima. A qualidade do produto foi monitorada por técnicas volumétricas e espectroscópicas. Os resultados indicaram que o melhor rendimento, de 94,5%, foi obtido utilizando-se temperatura de 75°C, tempo de 60 minutos e 2 mL do catalisador ácido sulfúrico concentrado. A espectrometria de RMN de  $^1\text{H}$  permitiu determinar o perfil de ácidos graxos do biocombustível em qualquer tempo de reação, peso molecular médio dos ésteres etílicos, índices de iodo e saponificação, e rendimento da reação. O biocombustível se manteve estável sob estresse térmico (110°C/8 h). Boas correlações foram obtidas entre: índice de iodo determinado por RMN de  $^1\text{H}$  e pelo método da AOCS; índice de saponificação determinado por RMN de  $^1\text{H}$  e pelo método da AOCS; peso molecular médio determinado por RMN de  $^1\text{H}$  e índice de saponificação pelo método da AOCS; e entre as absorvâncias em 247 nm e índice de peróxido pelo método da AOCS, cujos coeficientes de regressão variaram de 0,961 a 0,976. A espectrometria de RMN de  $^{13}\text{C}$  contribuiu para discriminar os componentes presentes no biocombustível bruto e destilado. A qualidade do biocombustível pode ser eficientemente monitorada por técnicas espectroscópicas como RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  e UV-Vis.

**Palavras chave:** biocombustível, óleo de fritura, espectroscopia de UV-Vis, RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ .

## ABSTRACT

This work have studied the biofuel sinthesys by acid etanolic transesterification, by using frying oil as raw material. Biofuel quality was monitored by volumetrics and spectroscopic techniques. The results indicated that the best yield, 94,5%, was obtained by using the following conditions: 75°C, 60 minutes and 2 mL of sulfuric as catalyst.  $^1\text{H}$  NMR spectra allowed determine the fatty acids biofuel profile at any times of reaction, as well the ethyl esters molecular weight, iodine and saponification value, and reaction yield. The biofuel support thermal stress at 110°C/8h. Good correlations were obtained between:  $^1\text{H}$  NMR iodine values and that determined by the AOCS method;  $^1\text{H}$  NMR saponification values and that determined by the AOCS method;  $^1\text{H}$  NMR molecular weight with saponification values as determined by the AOCS method and absorbances at 247nm with peroxid values as determined by AOCS method, whose regression coefficients ranged from 0,961 to 0,976.  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy has discriminated the components presents in rude and distilled biofuel. The biofuel quality can be monitored efficiently by espectroscopics techniques as  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  NMR and UV-Vis.

**Keywords:** biofuel, frying oil, espectroscopy of UV-Vis and  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  NMR.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

|           |                                                                                                                                                                                                        |    |
|-----------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| FIGURA 1  | Estrutura molecular tridimensional do 1,2,3-tris-linoleato de glicerila.....                                                                                                                           | 16 |
| FIGURA 2  | Formação de dienos conjugados.....                                                                                                                                                                     | 19 |
| FIGURA 3  | Produtos da termoxidação do ácido linoleico.....                                                                                                                                                       | 20 |
| FIGURA 4  | Reação de transesterificação (R1, R2, R3: grupos alquila do ácido graxo de origem).....                                                                                                                | 25 |
| FIGURA 5  | Representação mecânica das etapas envolvidas na transesterificação de óleos vegetais com etanol, considerando-se a catálise ácida.....                                                                 | 26 |
| FIGURA 6  | Demanda obrigatória de biocombustível no Brasil.....                                                                                                                                                   | 33 |
| FIGURA 7  | Espectro integrado (simulado) de RMN de $^1\text{H}$ do 1,2,3-tris-linoleato de glicerila.....                                                                                                         | 37 |
| FIGURA 8  | Espectro integrado (simulado) de RMN de $^1\text{H}$ do linoleato de etila.....                                                                                                                        | 38 |
| FIGURA 9  | Síntese do biocombustível em balão de três bocas.....                                                                                                                                                  | 43 |
| FIGURA 10 | Sistema de destilação de biocombustível à pressão reduzida.....                                                                                                                                        | 44 |
| FIGURA 11 | Biocombustível bruto e biocombustível puro.....                                                                                                                                                        | 57 |
| FIGURA 12 | Óleo de fritura utilizado nas sínteses de biocombustível.....                                                                                                                                          | 58 |
| FIGURA 13 | Espectros UV-Vis sobrepostos do óleo de fritura, biocombustível bruto e puro.....                                                                                                                      | 61 |
| FIGURA 14 | Espectro de RMN de $^1\text{H}$ do óleo de fritura.....                                                                                                                                                | 62 |
| FIGURA 15 | Espectro de RMN de $^1\text{H}$ do biocombustível bruto.....                                                                                                                                           | 62 |
| FIGURA 16 | Espectro de RMN de $^1\text{H}$ do biocombustível puro.....                                                                                                                                            | 62 |
| FIGURA 17 | Índice de acidez do biocombustível puro na termoxidação.....                                                                                                                                           | 70 |
| FIGURA 18 | Índice de saponificação do biocombustível puro na termoxidação.....                                                                                                                                    | 70 |
| FIGURA 19 | Índice de iodo do biocombustível puro na termoxidação.....                                                                                                                                             | 71 |
| FIGURA 20 | Índice de peróxidos do biocombustível puro na termoxidação.....                                                                                                                                        | 71 |
| FIGURA 21 | Tempos de termoxidação e absorbâncias do biocombustível puro no UV.....                                                                                                                                | 73 |
| FIGURA 22 | Espectro UV-Vis sobrepostos do biocombustível puro durante a termoxidação.....                                                                                                                         | 73 |
| FIGURA 23 | Índice de iodo obtido pelo método de Wijs e por RMN de $^1\text{H}$ .....                                                                                                                              | 77 |
| FIGURA 24 | Regressão linear entre índice de iodo pelo método de Wijs e índice de iodo por RMN de $^1\text{H}$ para o pool de biocombustíveis puros durante a termoxidação.....                                    | 78 |
| FIGURA 25 | Índice de saponificação obtido por volumetria e por RMN de $^1\text{H}$ .....                                                                                                                          | 79 |
| FIGURA 26 | Regressão linear entre índice de saponificação determinado por volumetria e por RMN de $^1\text{H}$ para o pool de biocombustíveis puros durante a termoxidação.....                                   | 80 |
| FIGURA 27 | Regressão linear entre índice de saponificação determinado por volumetria e peso molecular médio determinados por RMN de $^1\text{H}$ para o pool de biocombustíveis puros durante a termoxidação..... | 81 |
| FIGURA 28 | Regressão linear entre índice de peróxidos e absorbância em 247 nm para o pool de biocombustíveis durante a termoxidação.....                                                                          | 83 |

|              |                                                                    |    |
|--------------|--------------------------------------------------------------------|----|
| FLUXOGRAMA 1 | Processo de produção do biocombustível por transesterificação..... | 24 |
| FLUXOGRAMA 2 | Obtenção do biocombustível puro a partir de óleo de fritura.....   | 45 |

## LISTA DE TABELAS

|           |                                                                                                                                                                                            |    |
|-----------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| TABELA 1  | Principais ácidos graxos presentes nos óleos e gorduras<br>comestíveis.....                                                                                                                | 17 |
| TABELA 2  | Variáveis utilizadas no planejamento fatorial completo $2^3$ para síntese de<br>biocombustível.....                                                                                        | 43 |
| TABELA 3  | Variáveis utilizadas no planejamento fatorial completo $2^2$ para síntese de<br>biocombustível.....                                                                                        | 43 |
| TABELA 4  | Síntese do biocombustível utilizando planejamento fatorial completo $2^3$ .....                                                                                                            | 53 |
| TABELA 5  | Efeitos principais e de interação dos fatores envolvidos na síntese do<br>biocombustível.....                                                                                              | 54 |
| TABELA 6  | Síntese de biocombustível utilizando planejamento fatorial completo $2^2$ à<br>temperatura de 75°C.....                                                                                    | 55 |
| TABELA 7  | Efeitos principais e de interação dos fatores envolvidos na síntese do<br>biocombustível.....                                                                                              | 56 |
| TABELA 8  | Caracterização físico-química do óleo de fritura.....                                                                                                                                      | 57 |
| TABELA 9  | Caracterização físico-química do biocombustível bruto e puro.....                                                                                                                          | 59 |
| TABELA 10 | Parâmetros estruturais obtidos do espectro de RMN de $^1\text{H}$ do óleo de fritura,<br>biocombustível bruto e puro.....                                                                  | 64 |
| TABELA 11 | Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ do óleo de fritura, biocombustível bruto e puro.....                                                                                                       | 67 |
| TABELA 12 | Análises físico-químicas e espectroscópicas do éster etílico de ácidos graxos<br>(biocombustível puro).....                                                                                | 68 |
| TABELA 13 | Análises físico-químicas do biocombustível puro na termoxidação.....                                                                                                                       | 69 |
| TABELA 14 | Dados de UV do biocombustível na termoxidação.....                                                                                                                                         | 72 |
| TABELA 15 | Parâmetros estruturais obtidos dos espectros de RMN de $^1\text{H}$ do pool de<br>biocombustíveis puros na termoxidação.....                                                               | 75 |
| TABELA 16 | Parâmetros estruturais obtidos dos espectros de RMN $^{13}\text{C}$ do pool de<br>biocombustíveis puros na termoxidação.....                                                               | 76 |
| TABELA 17 | Índice de iodo determinado pelo método de Wijs e por RMN de $^1\text{H}$ do pool<br>de biocombustíveis puros durante a termoxidação.....                                                   | 77 |
| TABELA 18 | Índice de saponificação determinado por volumetria e por RMN de $^1\text{H}$ do<br>pool de biocombustíveis puros durante a termoxidação.....                                               | 79 |
| TABELA 19 | Índice de saponificação (IS) determinado por volumetria e peso molecular<br>médio (PM) determinado por RMN de $^1\text{H}$ do pool de biocombustíveis puros<br>durante a termoxidação..... | 81 |
| TABELA 20 | Índice de peróxidos determinado por volumetria e absorbâncias no espectro<br>UV-Vis do pool de biocombustíveis puros durante a<br>termoxidação.....                                        | 82 |

## LISTA DE EQUAÇÕES

|              |                                                                   |    |
|--------------|-------------------------------------------------------------------|----|
| Equação I    | Índice de acidez.....                                             | 46 |
| Equação II   | Índice de iodo.....                                               | 47 |
| Equação III  | Índice de peróxidos.....                                          | 48 |
| Equação IV   | Índice de saponificação.....                                      | 48 |
| Equação V    | Massa específica.....                                             | 49 |
| Equação VI   | Teor de cinzas.....                                               | 50 |
| Equação VII  | Peso molecular médio de ésteres etílicos de ácidos graxos.....    | 65 |
| Equação VIII | Índice de saponificação de ésteres etílicos de ácidos graxos..... | 65 |
| Equação IX   | Taxa de conversão em ésteres etílicos de ácidos graxos.....       | 65 |

## LISTA DE ABREVIações E SIGLAS

|                        |                                                             |
|------------------------|-------------------------------------------------------------|
| A                      | Absorbância                                                 |
| AGS                    | Ácidos graxos saturados                                     |
| CE                     | Cromatografia de exclusão                                   |
| CG                     | Cromatografia gasosa                                        |
| CLAE                   | Cromatografia líquida de alta eficiência                    |
| $\text{CDCl}_3$        | Clorofórmio deuterado                                       |
| DAG                    | Diacilglicerol                                              |
| DC                     | Dienos conjugados                                           |
| EEAG                   | Éster etílico de ácido graxo                                |
| GI                     | Grau de insaturação                                         |
| IA                     | Índice de acidez                                            |
| II                     | Índice de iodo                                              |
| IP                     | Índice de peróxidos                                         |
| IS                     | Índice de saponificação                                     |
| L                      | Ácido linoleico                                             |
| Ln                     | Ácido linolênico                                            |
| MAG                    | Monoacilglicerol                                            |
| O                      | Ácido oleico                                                |
| PM                     | Peso molecular médio                                        |
| RMN de $^1\text{H}$    | Ressonância magnética nuclear de hidrogênio                 |
| RMN de $^{13}\text{C}$ | Ressonância magnética nuclear de carbono 13                 |
| Roa                    | Razão entre hidrogênios olefínicos (vinílicos) e alifáticos |
| TAG                    | Triacilglicerol                                             |
| TC                     | Trienos conjugados                                          |
| TMS                    | Tetrametilsilano                                            |
| UV-Vis                 | Ultravioleta-visível                                        |
| $\delta$               | Deslocamento químico                                        |
| $\lambda$              | Comprimento de onda                                         |

## SUMÁRIO

|          |                                                                                                                |           |
|----------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1</b> | <b>INTRODUÇÃO.....</b>                                                                                         | <b>13</b> |
| <b>2</b> | <b>REVISÃO DE LITERATURA.....</b>                                                                              | <b>16</b> |
| 2.1      | ÓLEOS E GORDURAS.....                                                                                          | 16        |
| 2.2      | ÓLEOS E GORDURAS SOB ESTRESSE TÉRMICO.....                                                                     | 18        |
| 2.3      | BIOCOMBUSTÍVEL.....                                                                                            | 22        |
| 2.3.1    | Transesterificação.....                                                                                        | 24        |
| 2.3.2    | Matérias-primas.....                                                                                           | 27        |
| 2.3.3    | Álcool.....                                                                                                    | 28        |
| 2.3.4    | Catalisador.....                                                                                               | 29        |
| 2.4      | HISTÓRICO DOS BIOCOMBUSTÍVEIS DERIVADOS DE ÓLEOS E GORDURAS.....                                               | 30        |
| 2.5      | ESPECTROSCOPIA NO CONTROLE DE QUALIDADE DO BIOCOMBUSTÍVEL .....                                                | 34        |
| 2.5.1    | Espectroscopia de ultravioleta-visível (UV-Vis).....                                                           | 34        |
| 2.5.2    | Ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN de $^1\text{H}$ ) e de carbono 13 (RMN $^{13}\text{C}$ )..... | 36        |
| <b>3</b> | <b>OBJETIVOS.....</b>                                                                                          | <b>41</b> |
| 3.1      | OBJETIVO GERAL.....                                                                                            | 41        |
| 3.2      | OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....                                                                                     | 41        |
| <b>4</b> | <b>MATERIAL E MÉTODOS.....</b>                                                                                 | <b>42</b> |
| 4.1      | MATERIAL.....                                                                                                  | 42        |
| 4.2      | MÉTODOS.....                                                                                                   | 42        |
| 4.2.1    | Preparo da amostra.....                                                                                        | 42        |
| 4.2.2    | Síntese do biocombustível.....                                                                                 | 42        |
| 4.2.3    | Purificação do biocombustível bruto.....                                                                       | 44        |
| 4.2.4    | Estabilidade à termoxidação.....                                                                               | 46        |
| 4.2.5    | Análises físico-químicas.....                                                                                  | 46        |
| 4.2.5.1  | Índice de acidez.....                                                                                          | 46        |
| 4.2.5.2  | Índice de iodo.....                                                                                            | 47        |
| 4.2.5.3  | Índice de peróxidos.....                                                                                       | 47        |
| 4.2.5.4  | Índice de saponificação.....                                                                                   | 48        |
| 4.2.5.5  | Massa específica.....                                                                                          | 49        |
| 4.2.5.6  | Teor de cinzas.....                                                                                            | 49        |
| 4.2.5.7  | pH.....                                                                                                        | 50        |
| 4.2.6    | Análises espectroscópicas.....                                                                                 | 50        |
| 4.2.6.1  | Espectroscopia de ultravioleta – visível (UV-Vis).....                                                         | 50        |
| 4.2.6.2  | Ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN de $^1\text{H}$ ).....                                        | 50        |
| 4.2.6.3  | Ressonância magnética nuclear de carbono 13 (RMN de $^{13}\text{C}$ ).....                                     | 51        |
| 4.2.6.4  | Ressonância magnética nuclear 1-D – DEPT.....                                                                  | 51        |

|          |                                                                                                                                      |           |
|----------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 4.2.7    | Análise estatística.....                                                                                                             | 52        |
| <b>5</b> | <b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>                                                                                                  | <b>53</b> |
| 5.1      | Síntese do biocombustível.....                                                                                                       | 53        |
| 5.2      | Caracterização físico-química do óleo de fritura.....                                                                                | 57        |
| 5.3      | Caracterização físico-química do biocombustível bruto e puro.....                                                                    | 59        |
| 5.4      | Caracterização espectroscópica do biocombustível.....                                                                                | 60        |
| 5.4.1    | Espectroscopia de ultravioleta-visível.....                                                                                          | 60        |
| 5.4.2    | Espectrometria de RMN de $^1\text{H}$ .....                                                                                          | 61        |
| 5.4.3    | Espectrometria de RMN de $^{13}\text{C}$ .....                                                                                       | 66        |
| 5.5      | Especificações do biocombustível.....                                                                                                | 68        |
| 5.6      | Termoxidação do biocombustível puro.....                                                                                             | 69        |
| 5.6.1    | Análises físico-químicas do biocombustível puro na termoxidação.....                                                                 | 69        |
| 5.6.2    | Análises espectroscópicas do biocombustível puro na termoxidação.....                                                                | 72        |
| 5.6.2.1  | Espectroscopia de ultravioleta-visível.....                                                                                          | 72        |
| 5.6.2.2  | Espectrometria de RMN de $^1\text{H}$ e $^{13}\text{C}$ .....                                                                        | 74        |
| 5.7      | Análise de correlações do biocombustível na termoxidação.....                                                                        | 77        |
| 5.7.1    | Correlação entre índice de iodo determinados pelo método de Wijs e por RMN de $^1\text{H}$ .....                                     | 77        |
| 5.7.2    | Correlação entre índice de saponificação determinado por volumetria e por RMN de $^1\text{H}$ .....                                  | 78        |
| 5.7.3    | Correlação entre índice de saponificação determinado por volumetria e peso molecular médio determinado por RMN de $^1\text{H}$ ..... | 80        |
| 5.7.4    | Correlação entre absorbâncias no UV-Vis e o índice de peróxido determinado por volumetria.....                                       | 82        |
| <b>6</b> | <b>CONCLUSÕES.....</b>                                                                                                               | <b>84</b> |
|          | <b>REFERÊNCIAS.....</b>                                                                                                              | <b>86</b> |

## 1. INTRODUÇÃO

A maior parte da energia consumida no mundo provém do petróleo, do carvão e do gás natural. Essas fontes são limitadas e com previsão de esgotamento no futuro, portanto, a busca por fontes alternativas de energia é de suma importância (SCHUCHARDT; SERCHELI; VARGAS, 1998; PINTO et al., 2005). Além da possível finitude, grande parte do petróleo explorado atualmente está em áreas geográficas de conflito, o que impacta no preço e na regularidade de fornecimento do produto. Por outro lado, as novas jazidas em prospecção estão situadas geograficamente em áreas de elevado custo para a sua extração e as emissões de gases de efeito estufa, os derramamentos de óleo e a geração de resíduos tóxicos, resultantes do uso intensivo e da produção desses combustíveis, causam sérios impactos ambientais (HOLANDA, 2004; SEBRAE, 2007). A poluição ambiental pode ser reduzida substituindo combustíveis minerais por biocombustíveis, com possibilidade de renovação e que assegurem o desenvolvimento sustentável (AGARWAL, 2007, SEBRAE, 2007).

A procura de substitutos para os derivados do petróleo resultou em um combustível alternativo – o biocombustível – que possui características químicas, físicas e físico-químicas semelhantes ao óleo diesel mineral, podendo ser usado puro ou como aditivo em proporções de 0% a 20%, denominado “biodiesel” (PARENTE, 2003; NAE, 2004; PINTO et al., 2005; GONÇALVES FILHO; MICKE, 2007).

A utilização do biocombustível apresenta grande potencial por contribuir com o meio ambiente, alterando qualitativa e quantitativamente os níveis de poluição ambiental, com redução de algumas emissões de poluentes, associadas ao diesel de base fóssil. O biocombustível é biodegradável e renovável, não apresentando toxicidade elevada como o diesel (COSTA NETO et al., 2000; PARENTE, 2003; NAE, 2004; BOURNAY et al., 2005; AGARWAL, 2007; GONÇALVES FILHO; MICKE, 2007; LIMA et al., 2007). Em sua

cadeia produtiva, destaca-se o potencial do mercado energético brasileiro e mundial, que pode sustentar um imenso programa de geração de emprego e renda neste processo (HOLANDA, 2004; SEBRAE, 2007).

Os custos de produção do biocombustível apresentam uma elevada dependência com a matéria-prima utilizada, já que esta representa aproximadamente 85% do custo de fabricação (DIAS, 2007). Este custo pode ser reduzido considerando que podem ser utilizados em sua produção, resíduos agrícolas e agro-industriais. Assim, óleos e gorduras usados em processos de fritura representam opções primárias de "matérias-primas" a serem consideradas para reduzir o custo do biocombustível, pois são produzidos em grandes quantidades, com potencial tecnológico de utilização, porém a maioria é descartada (COSTA NETO et al., 2000; AGARWAL, 2007; DEMIRBAS, 2007).

O aproveitamento integrado de resíduos gerados na indústria alimentícia pode prevenir seu envio a aterros sanitários, permitindo o estabelecimento de novas alternativas empresariais e minimizando o impacto ambiental do seu acúmulo (COSTA NETO et al., 2000). Os resíduos de óleos e gorduras das frituras viabilizam o processo de transesterificação contínua e recuperação de glicerina de alta qualidade como um subproduto do biocombustível (DEMIRBAS, 2007).

Métodos para análise do biocombustível, suas impurezas e subprodutos têm sido desenvolvidos por meio de vários estudos. As técnicas de análise necessitam ser precisas, confiáveis, reproduzíveis, rápidas e simples (HOLANDA, 2004). A qualidade do biocombustível deve ser assegurada por métodos analíticos precisos como a cromatografia gasosa (CG), cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) e a cromatografia de exclusão (CE). No entanto, estas técnicas demandam tempo, são trabalhosas e apresentam algumas dificuldades de utilização (ZAGONEL; PERALTA-ZAMORA; RAMOS, 2003).

As técnicas espectroscópicas apresentam muitas vantagens sobre as técnicas analíticas convencionais: utilizam pequena quantidade de amostra, mostram elevada sensibilidade, alta reprodutibilidade, redução significativa do tempo de análise e têm ampla capacidade de identificar e caracterizar estruturas complexas, podendo ser utilizadas acopladas a outros métodos de separação (LOPES; FASCIO, 2004; REDA, 2004).

Neste contexto, os métodos espectroscópicos apresentam-se como boa alternativa aos métodos convencionais de análise de biocombustíveis. A espectroscopia de infravermelho (FT-IR), o ultravioleta–visível (UV-Vis), a espectrometria de massa (MS) e a ressonância magnética nuclear (RMN) apresentam-se como os principais recursos para a identificação e elucidação estrutural de substâncias orgânicas (LOPES; FASCIO, 2004; OLIVEIRA et al., 2007).

## 2. REVISÃO DE LITERATURA

### 2.1 ÓLEOS E GORDURAS

Óleos e gorduras têm origem animal ou vegetal, são substâncias insolúveis em água (hidrofóbicas) e solúveis em alguns solventes orgânicos (éter, hexano). São formados predominantemente por triacilgliceróis (c.a. > 95%) e componentes minoritários (c.a. < 5%) como fosfatídeos, esteróis, ceras, carotenoides e clorofila (MORETTO; FETT, 1998; SIKORSKI, 2002; AGARWAL, 2007).

Os triacilgliceróis (Figura 1) resultam da esterificação de uma molécula de glicerol com ácidos graxos (FERRARI; OLIVEIRA; SCABIO, 2005b; SAAD, 2005).

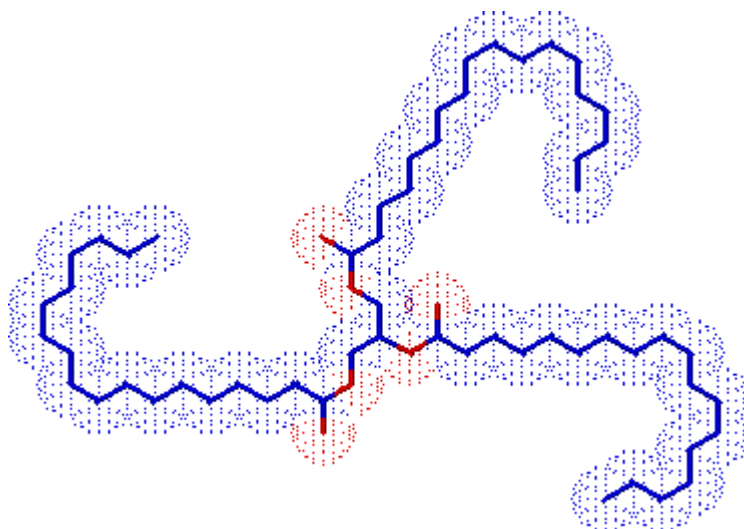


FIGURA 1 - Estrutura molecular tridimensional do 1,2,3-tris-linoleato de glicerila.

As gorduras possuem aspecto sólido, devido à presença de ácidos graxos saturados no triacilglicerol. Assim, gorduras animais como a banha, o sebo comestível e a manteiga são constituídas por misturas de triacilgliceróis, que contêm maior quantidade de ácidos graxos saturados, conferindo-lhes maior ponto de fusão. Os óleos são constituídos de triacilgliceróis

contendo elevados teores de ácidos graxos insaturados e poliinsaturados sendo líquidos a temperatura ambiente (NAWAR, 1996; MORETTO; FETT, 1998; FENNEMA, 2000; SOLOMONS; FRYHLE, 2002).

Os principais ácidos graxos presentes nos óleos e gorduras comestíveis são apresentados na Tabela 1.

TABELA 1 – Principais ácidos graxos presentes nos óleos e gorduras comestíveis.

| Símbolo numérico          | Nome sistemático              | Nome trivial | PF (°C) |
|---------------------------|-------------------------------|--------------|---------|
| Ácidos graxos saturados   |                               |              |         |
| C 4:0                     | butanoico                     | butírico     | -5,3    |
| C 6:0                     | hexanoico                     | caproico     | -3,2    |
| C 8:0                     | octanoico                     | caprílico    | 16,5    |
| C 10:0                    | dacanoico                     | cáprico      | 31,6    |
| C 12:0                    | dodecanoico                   | láurico      | 44,8    |
| C 14:0                    | tetradecanoico                | mirístico    | 54,4    |
| C 16:0                    | hexadecanoico                 | palmítico    | 62,9    |
| C 18:0                    | octadecanoico                 | esteárico    | 70,1    |
| C 20:0                    | eicoisanoico                  | araquídico   | 76,1    |
| C 22:0                    | docosanoico                   | behênico     | 80,0    |
| C 24:0                    | tetracosanoico                | lignocérico  | 84,2    |
| Ácidos graxos insaturados |                               |              |         |
| C 16:1(9)                 | 9 - hexadecenoico             | palmitoleico | 0,0     |
| C 18:1(9)                 | 9 - octadecenoico             | oleico       | 16,3    |
| C 18:1(11)                | 11 - octadecenoico            | vacênico     | 39,5    |
| C 18:2(9,12)              | 9,12 - octadecadienoico       | linoléico    | 5,0     |
| C 18:3(9,12,15)           | 9,12,15 - octadecatrienoico   | linolênico   | 11,0    |
| C 20:4(5,8,11,14)         | 5,8,11,14 - eicosatetraenoico | araquidônico | 49,5    |

FONTE: Adaptado de MORETTO; FETT (1998).

Os óleos vegetais representam um dos principais produtos extraídos de plantas e cerca de dois terços são usados em produtos alimentícios fazendo parte da dieta humana. Os lipídeos, juntamente com as proteínas e os carboidratos, são fontes de energia, apresentando grande importância para a indústria, na produção de ácidos graxos, glicerina, lubrificantes, carburantes, biocombustível, além de inúmeras outras aplicações (COSTA NETO, 1993; FARIA et al., 2002)

## 2.2 ÓLEOS E GORDURAS SOB ESTRESSE TÉRMICO

Um hábito comum da população é o consumo de óleos e gorduras, mesmo após terem sido submetidos a altas temperaturas em processos de fritura (REDA; CARNEIRO, 2007). Alimento sob fritura se tornou um modo popular de preparação de comida nas últimas décadas. A fritura de alimentos consiste simplesmente em introduzir um alimento em um banho de óleo ou gordura que se encontra em elevada temperatura, garantindo preparação rápida e alimentos com características organolépticas agradáveis, cuja importância é indiscutível para a produção de alimentos. No entanto, esta técnica culinária que parece tão simples, é um processo complexo em que se encontra envolvida uma grande quantidade de fatores (ANS; MATTOS; JORGE, 1999; COSTA NETO et al., 2000; DAMY; JORGE, 2003; CVENGROS; CVENGROSOVA, 2004).

Na fritura, observa-se um processo simultâneo de transferência de calor e massa. O calor é transferido do óleo para o alimento; a água que evapora do alimento é absorvida pelo óleo. Assim, os fatores que afetam a transferência de calor e massa, afetam as propriedades térmicas e físico-químicas do óleo e do alimento (MOGHARBEL, 2002).

Nos processos descontínuos de fritura, utilizados em residências, restaurantes e lanchonetes, a alteração do óleo é alta e geralmente é devido à ocorrência de ciclos de aquecimento e resfriamento (MACHADO; GARCÍA; ABRANTES, 2008).

Durante o aquecimento do óleo no processo de fritura uma série de reações, como a oxidação, polimerização e a hidrólise, produz numerosos compostos de degradação. O processo de fritura é realizado em recipientes abertos, a temperatura elevada (180 – 200°C), em contato direto com o ar, acelerando o processo de oxidação. Estas condições provocam modificações físico-químicas nos óleos que se tornam escuros, viscosos, têm sua acidez

aumentada, apresentam espuma, fumaça e desenvolvem odor desagradável, comumente chamado de ranço (FRANKEL; HUANG, 1994; COSTA NETO et al., 2000).

Essas transformações afetam as qualidades funcionais, sensoriais e nutricionais do óleo em uso e influenciam na aceitabilidade do produto frito, além de produzirem efeitos tóxicos como irritação gastrointestinal, inibição de enzimas, destruição de vitaminas e carcinogênese, quando da ingestão contínua e prolongada de produtos rancificados (FRITSCH, 1981; STEVENSON; VAISEY-GENSER; ESKIN, 1984; DOBARGANES; PÉREZ-CAMINO; MÁRQUEZ-RIZ, 1989).

Já existem evidências de que óleos e gorduras aquecidos e altamente oxidados podem possuir propriedades carcinogênicas devido a substâncias potencialmente tóxicas. Além disso, o valor nutricional dos óleos de fritura é afetado pela pequena quantidade de ácidos graxos poli-insaturados, os quais são importantes para o metabolismo humano (TYAGI; VASISHTHA, 1996; MALACRIDA; JORGE, 2003).

A presença de cadeias insaturadas nas moléculas de triacilgliceróis torna-as predispostas à oxidação. No estado natural, estes compostos insaturados apresentam duplas ligações isoladas, com configuração cis, separadas entre si por grupos metilênicos. Os ácidos graxos possuindo uma ou duas duplas ligações não originam de partida os mesmos produtos de decomposição que os ácidos graxos altamente insaturados. Os óleos vegetais de uso alimentar, como o óleo de soja, possuem níveis mais elevados de ésteres de ácidos graxos insaturados (ácido oleico (18:1), ácido linoleico (18:2), ácido linolênico (18:3)). A oxidação dos ácidos graxos poliinsaturados ocorre com formação de hidroperóxidos, dienos e trienos conjugados (DC, TC) com ligações duplas conjugadas (Figura 2).

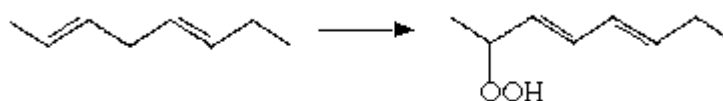


FIGURA 2 – Formação de dienos conjugados.

Durante a estocagem, os hidroperóxidos termolábeis são degradados resultando em radicais alcóxil (Figura 3) e derivados carbonílicos e carboxílicos, contendo quatro a dez carbonos que causam reversão do sabor do óleo, como sabor de sabão, por exemplo, inerente à hidrólise dos azeites de coco e dendê em alimentos de confeitaria (ARAÚJO, 1999; SILVA; BORGES; FERREIRA, 1999; REDA, 2004).

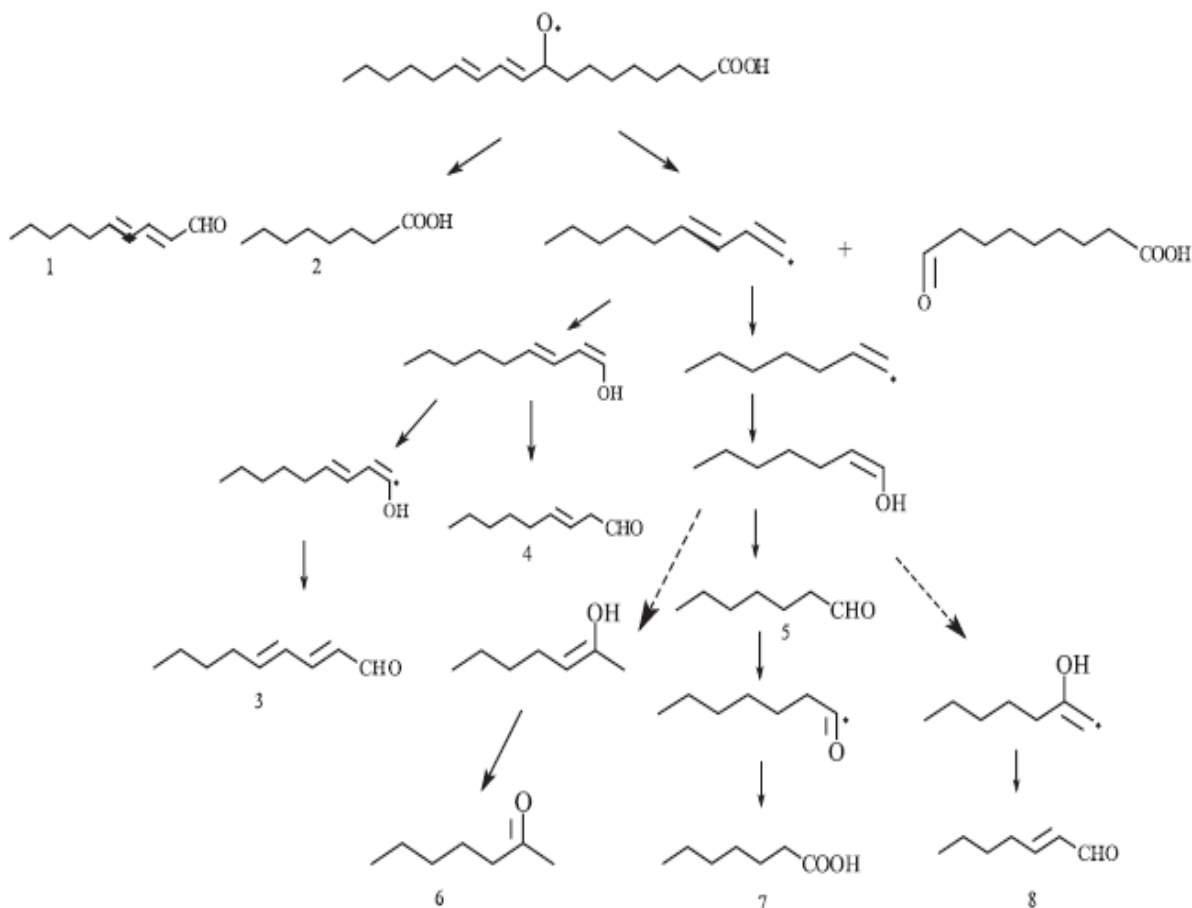


FIGURA 3 – Produtos da termoxidação do ácido linoleico.

(1): 2,4-decadienal; (2): ácido octanoico; (3): 2,4-nonadienal; (4): 3-nonenal; (5): heptanal; (6): 2-heptanona; (7): ácido heptanoico; (8): 2-heptenal.

FONTE: KESZLER; KRISKA; NÉMETH (2000).

Óleos submetidos a estresse térmico por longos períodos apresentam produtos da termoxidação contendo mais de 50% de compostos polares, produtos da degradação dos triacilgliceróis (polímeros, dímeros, ácidos graxos livres e ácidos graxos oxidados) (ANS; MATTOS; JORGE, 1999; JORGE; JANIERI, 2005).

Resíduos como óleos e gorduras usados em fritura são gerados em grandes quantidades durante a preparação de comida por fritura em lanchonetes, cozinhas industriais, nas redes de “fast-food” e restaurantes (CVENGROS; CVENGROSOVA, 2004; HOLANDA, 2004). Quantidades consideráveis de óleos residuais de fritura são descartadas, cada litro despejado no esgoto tem capacidade para poluir cerca de um milhão de litros de água. Essa quantidade corresponde ao consumo de uma pessoa durante 14 anos (SABESP, 2008).

Um levantamento primário, realizado em 2004 no Brasil, da oferta de óleos suscetíveis de serem coletados, revelou um potencial superior a 30 mil toneladas por ano (HOLANDA, 2004). Parte deste óleo que seria descartado já possui um valor de mercado nas empresas de hidrogenação de óleos para a fabricação de saponáceos e detergentes, utilizados na limpeza doméstica e industrial. As empresas de hidrogenação recolhem o óleo usado em algumas unidades de produção e em troca fornecem os produtos de limpeza derivados destes óleos. Entretanto, a oferta de óleo é maior do que é demandado por estas empresas, acarretando na grande sobra de matéria-prima.

Resíduos de gorduras e óleos são considerados problemáticos, pois contribuem para a poluição do meio ambiente (CVENGROS; CVENGROSOVA, 2004). Estes resíduos indesejáveis poderiam ter um destino mais nobre, se utilizados como matéria-prima alternativa para a produção de biocombustível, removendo do meio ambiente um poluente e possibilitando a geração de uma fonte alternativa de energia, assim duas necessidades básicas seriam atendidas de uma só vez (COSTA NETO et al., 2000; HOLANDA, 2004; AGARWAL, 2007).

A reciclagem de resíduos de frituras ganha projeção na investigação científica no Brasil tendo como principais resultados a proposição de metodologias de conversão em ésteres de ácidos graxos, um biocombustível comumente conhecido por biodiesel (BARROS; WUST; MEIER, 2008).

Como o óleo de fritura contém muitas impurezas, é necessária uma pré-purificação e secagem antes da reação de transesterificação para assegurar a qualidade do biocombustível produzido (COSTA NETO et al., 2000).

## 2.3 BIOCOMBUSTÍVEL

Derivado da biomassa (matéria orgânica de origem vegetal ou animal, utilizada para a produção de energia), o biocombustível é um combustível alternativo para motores de caminhões, ônibus, tratores, transportes marítimos, aquaviários e motores estacionários para a produção de energia elétrica, nos quais o óleo diesel é o combustível mais utilizado (BOURNAY et al., 2005; SEBRAE, 2007).

Os ésteres de óleos vegetais (biocombustível) são os melhores substitutos do diesel; a troca torna-se interessante pelo fato de não necessitar de ajustes significativos em motores de combustão interna e a redução no desempenho do motor é pequena (CARRARETTO et al., 2004; PINTO et al., 2005; GONÇALVES FILHO; MICKE, 2007).

Fontes de biomassa, particularmente óleos vegetais, têm chamado muita atenção como uma fonte de energia alternativa, pois são renováveis, disponíveis localmente e têm provado ser um combustível mais limpo (AL-WIDYAN; AL-SHYOUKH, 2002). Em comparação ao combustível etanol, a produção de biocombustível resulta em menor liberação de nitrogênio e fósforo por ganho de energia líquida e é estimado ter maior rendimento de energia (NGO et al., 2008).

O biocombustível, produzido a partir de recursos renováveis, torna-se atraente por trazer benefícios ambientais, pois tem a vantagem de ser um produto essencialmente livre de enxofre e aromáticos que emite menor índice de particulados como hidrocarbonetos, CO e CO<sub>2</sub> (PARENTE, 2003; SOLDI, 2006; AGARWAL, 2007; GONÇALVES FILHO; MICKE,

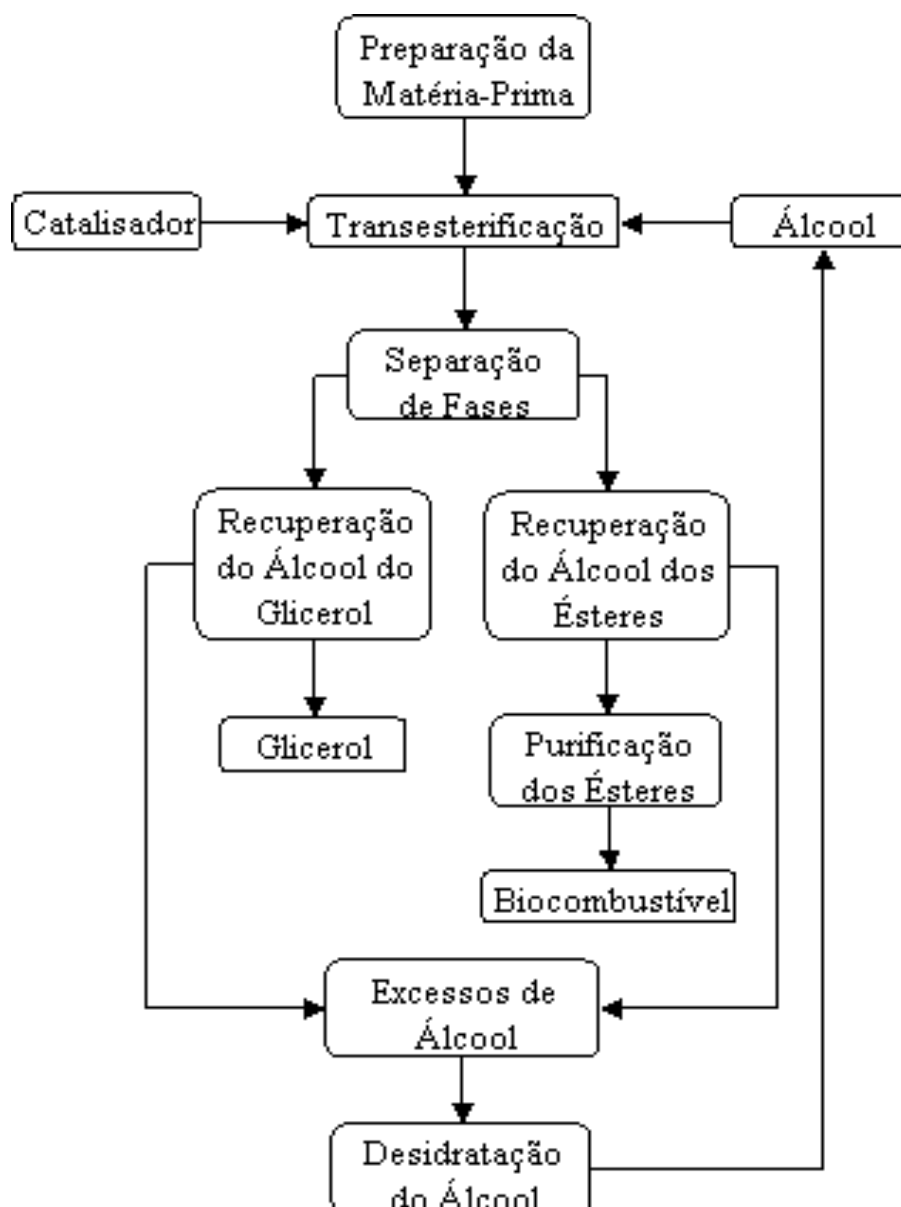
2007; LIMA et al., 2007). Além disso, os ésteres de ácidos graxos não contribuem na formação do "smog" fotoquímico, fenômeno caracterizado pela formação de substâncias tóxicas e irritantes como o ozônio e o nitrato de peroxiacetileno, a partir de nitrogênio e hidrocarbonetos, na presença de energia solar (BARROS; WUST; MEIER, 2008).

O ciclo de vida completo do biocombustível está atualmente sob investigação por meio de diferentes métodos, assim como a energia fóssil requerida em todas as etapas do processo de produção para avaliar o quanto “renovável” é o biocombustível (CARRARETTO et al., 2004).

O uso de biocombustível cresce aceleradamente no mundo inteiro, pois a cadeia de produção deste combustível tem um potencial promissor em vários setores, como social, ambiental e tecnológico, além de abrir oportunidades de geração de emprego no campo, valorizando a mão-de-obra rural, bem como no setor industrial, valorizando a mão-de-obra especializada na produção do combustível (LIMA et al., 2007).

Foram executadas muitas avaliações econômicas de uso do biocombustível no passado. O custo do biocombustível depende dos lugares onde são cultivadas as matérias-primas, as técnicas de agricultura que são utilizadas, a tecnologia de processo considerada para adquirir o biocombustível, como também os processos intermediários requeridos (CARRARETTO et al., 2004).

O processo da produção do biocombustível por transesterificação é apresentado no Fluxograma 1.



FLUXOGRAMA 1 – Processo de produção do biocombustível por transesterificação.

### 2.3.1 Transesterificação

A transesterificação, também chamada de alcoólise (Figura 4), é uma reação de equilíbrio entre o triacilglicerol com um álcool de cadeia curta (metanol, etanol, butanol) sob catálise ácida, alcalina ou enzimática, obtendo-se ésteres e o glicerol (glicerina) (SCHUCHARDT; SERCHELI; VARGAS, 1998; HOLANDA, 2004; AGARWAL, 2007).

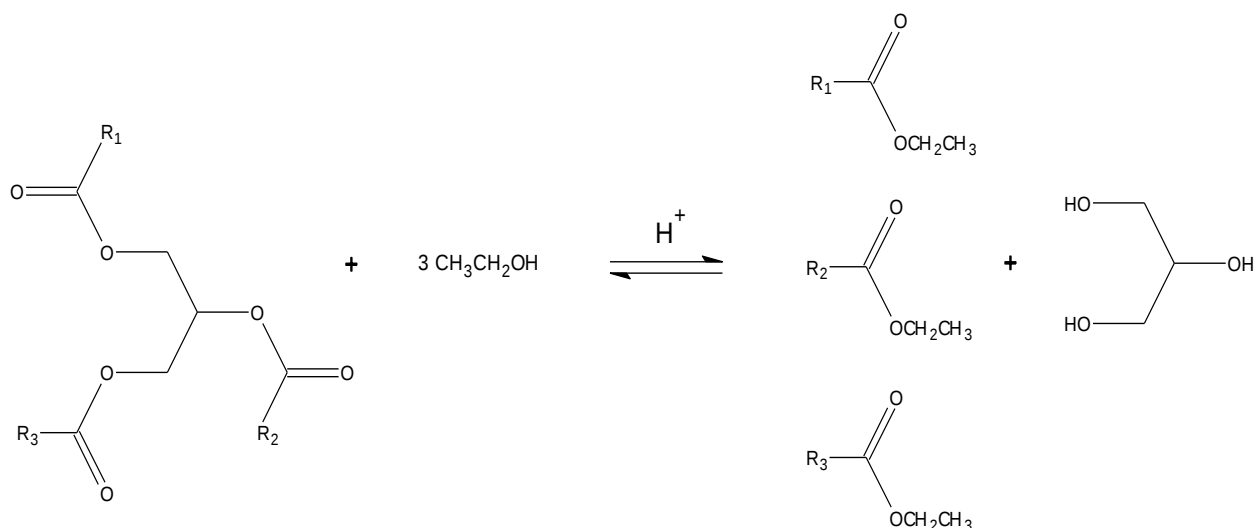


FIGURA 4 – Reação de transesterificação (R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>: grupos alquila do ácido graxo de origem).

A reação ocorre em três etapas sequenciais onde as moléculas de triacilgliceróis são convertidas em diacilgliceróis, monoacilgliceróis e, finalmente em gliceróis, produzindo um mol de éster a cada etapa (KUCEK, 2004). O mecanismo de transesterificação de óleos vegetais com etanol via catálise ácida é apresentado na Figura 5.

A Etapa 1 representa a protonação da carbonila do éster gerando uma espécie de estrutura ressonante (Etapa 2). O carbocátion formado sofre um ataque nucleofílico do etanol, gerando um intermediário tetraédrico (Etapa 3). Um rearranjo do intermediário tetraédrico permite a formação da primeira molécula de éster etílico e a regeneração do catalisador (Etapa 4) que então poderá reagir com uma segunda molécula de mono ou diacilglicerol, que quando gerados retornam ao ciclo como substratos. Ao final, tem-se a mistura de ésteres etílicos e glicerol (SILVA, 2005).

O rendimento do biocombustível no processo de transesterificação é afetado por variáveis como temperatura, concentração (relação molar de álcool e óleo), catalisador, tempo de reação, pureza dos reagentes e conteúdo de ácidos graxos livres (SCHUCHARDT; SERCHELI; VARGAS, 1998; HOLANDA, 2004; AGARWAL, 2007).

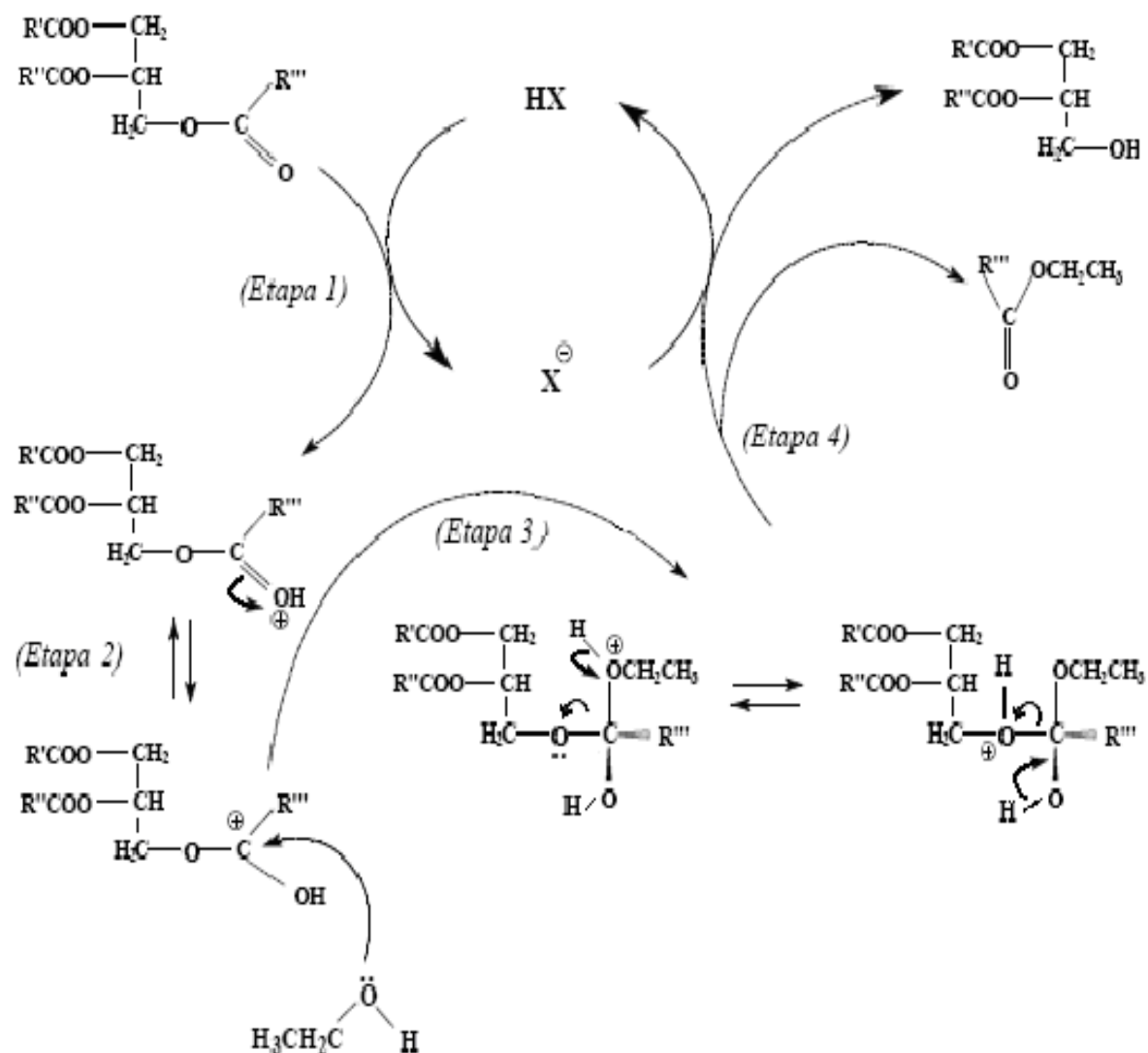


FIGURA 5 – Representação mecânica das etapas envolvidas na transesterificação de óleos vegetais com etanol, considerando-se a catálise ácida.  $\text{R}'$ ,  $\text{R}''$ ,  $\text{R}'''$ , grupos alquila;  $\text{HX}$ , ácido prótico (catalisador).

FONTE: SILVA (2005).

A estequiometria da reação requer 1 mol de um triacilglicerol e 3 mols de álcool. Porém, álcool em excesso é exigido para aumentar os rendimentos de ésteres alquílicos, deslocando o equilíbrio para o lado do produto, permitindo sua separação da fase do glicerol formado (SCHUCHARDT; SERCHELI; VARGAS, 1998; HOLANDA, 2004; AGARWAL, 2007). O álcool em excesso pode ser removido em laboratório por rotaevaporador, devendo ser desidratado para posterior reutilização (NAE, 2004; PARENTE JÚNIOR; CASTELO BRANCO, 2004).

O processo de transesterificação provoca mudança drástica na viscosidade do óleo vegetal. O biocombustível produzido é totalmente miscível com diesel mineral em qualquer proporção (AGARWAL, 2007).

O glicerol, subproduto da reação de transesterificação, pode ser usado em fármacos, cosméticos, pastas de dentes, pinturas e vários outros produtos comerciais (NASS; PEREIRA; ELLIS, 2007).

### 2.3.2 Matérias-primas

Todos os triacilgliceróis podem ser transformados em biocombustível: óleos de dendê, mamona, amendoim, soja, girassol, babaçu, colza, algodão entre muitos outros vegetais em forma de sementes, amêndoas ou polpas; óleos de peixes; gorduras animais como sebo bovino e banha de porco. Assim como óleos e gorduras residuais: resíduos de fritura, matérias graxas de esgotos urbanos, indústrias alimentícias e de curtumes (PARENTE, 2003).

Em escala industrial, a produção de biocombustível é principalmente feita utilizando óleos vegetais virgens. O grande obstáculo atual para produção de biocombustível é o preço alto dessas matérias-primas. O uso de óleos de consumo doméstico para produção de biocombustível também é controverso, razão pela qual se estuda alternativas para produção: óleos de fritura e gorduras animais. O uso de resíduos como matérias-primas para produção de biocombustível tem três vantagens principais: (i) não compete com o alimento comercializado, (ii) recicla resíduos que poderiam ter destino inadequado e (iii) reduz os custos de produção (DIAS; ALVIM-FERRAZ; ALMEIDA, 2008).

A matéria-prima utilizada afeta as exigências do processo, os rendimentos e a qualidade do biocombustível produzido, além de ser importante na decisão sobre o uso de catálise ácida ou básica. Vale a pena ressaltar que a umidade da matéria-prima deve ser muito baixa, caso

contrário, esta deve ser submetida a um processo de secagem ou desumidificação (HOLANDA, 2004; NAE, 2004). Dependendo da matéria-prima, o biocombustível pode conter mais ou menos ácidos graxos insaturados em sua composição, os quais são susceptíveis a reações de oxidação aceleradas pela exposição ao oxigênio e altas temperaturas, condições pertinentes ao funcionamento do motor, que pode ser prejudicado por compostos poliméricos, resultantes da decomposição térmica (FERRARI; OLIVEIRA; SCABIO, 2005a). As diversas experiências com óleos vegetais para fins carburantes têm comprovado a viabilidade técnica de sua utilização, pois as modificações nos motores, necessárias a um melhor desempenho, são de pequeno porte (SÁ FILHO et al., 2004).

Os procedimentos concernentes à preparação da matéria-prima para a sua conversão em biocombustível visam criar as melhores condições para a efetivação da reação de transesterificação, com a máxima taxa de conversão (PARENTE, 2003).

No Brasil o biocombustível é fabricado a partir de várias matérias-primas, desde oleaginosas como soja, girassol, dendê, algodão, até gorduras de origem animal e óleo de fritura. Diante de tanta variedade, a escolha e a composição adequada de diferentes tipos de óleos e gorduras tem sido um grande desafio para os produtores, já que cada um deles possui características químicas distintas que interferem na qualidade final do combustível.

### 2.3.3 Álcool

A tecnologia para a produção de biocombustível predominante no mundo é a rota de transesterificação metílica. A opção pelo metanol, principalmente fora do Brasil, deve-se ao alto custo do etanol e pela fácil obtenção do glicerol por simples decantação (COSTA NETO et al., 2000; SAAD, 2005; SEBRAE, 2007).

A transesterificação etílica é significativamente mais complexa que a metílica, o etanol deve ser anidro (com teor de água inferior a 1%), visto que a água atua como inibidor da reação, promovendo a hidrólise do éster etílico, consequentemente causando redução do rendimento de reação. No Brasil, o etanol anidro é produzido em grandes quantidades para ser misturado com gasolina, sendo vantajosa sua utilização (SCHUCHARDT; SERCHELI; VARGAS, 1998; PARENTE, 2003; NAE, 2004). Devido ao caráter azeotrópico do etanol, o processo de recuperação de álcool é também mais complexo e dispendioso, porém a transesterificação etílica apesar de mais complicada, apresenta níveis equivalentes de qualidade (NAE, 2004).

A possibilidade de utilização do álcool etílico na produção de biocombustível é de grande interesse sob aspectos socioambientais, por ser menos agressivo ambientalmente que o álcool metílico, uma vez que este é tradicionalmente produzido a partir de uma fonte fóssil, é mais tóxico e inflamável que o etanol. No entanto, é importante considerar que o metanol pode ser produzido a partir da biomassa, quando a suposta vantagem ecológica pode desaparecer.

#### 2.3.4 Catalisador

Na produção de biocombustível geralmente um catalisador é empregado para aumentar a velocidade da reação, acelerando o ajuste do equilíbrio consideravelmente (SCHUCHARDT; SERCHELI; VARGAS, 1998; HOLANDA, 2004; NAE, 2004). Catalisadores são classificados como álcali, ácido ou enzimáticos. Transesterificação catalisada por álcali é mais rápida que a reação catalisada por ácido, apresentando excelentes rendimentos, muitas vezes superiores a 90%. O emprego de catalisadores ácidos (sulfúrico, sulfônico, fosfórico) leva a uma cinética mais lenta e menores taxas de conversão. Porém, se o óleo vegetal tem alta quantidade de ácidos graxos livres, apresentando alto índice de acidez, e

contém água, como os óleos residuais de fritura, a transesterificação catalisada por ácido é mais indicada (KUCEK, 2004; SOLDI, 2006; AGARWAL, 2007).

O emprego de catalisadores básicos apresenta como inconvenientes a grande sensibilidade à presença de água e ácidos graxos livres, que mesmo em teores bastante reduzidos afetam o rendimento da reação, consomem o catalisador e levam à formação de géis e sabões (NAE, 2004).

O aumento da concentração do catalisador não aumenta a conversão de ácidos graxos em ésteres alquílicos e ainda adiciona custo extra ao produto porque é necessário remover o catalisador ao fim da reação (AGARWAL, 2007).

## 2.4 HISTÓRICO DOS BIOCOMBUSTÍVEIS DERIVADOS DE ÓLEOS E GORDURAS

A história do aproveitamento de óleos e gorduras e seus derivados começa no final do século XIX, em 1895, quando Rudolph Diesel, inventor do motor à combustão interna que leva seu nome, utilizou em seus ensaios petróleo cru e óleo de amendoim. Devido ao baixo custo e alta disponibilidade do petróleo nessa época, este passou a ser o combustível largamente usado nestes motores (LEE; FOGLIA; CHANG, 2002).

Os problemas de abastecimento de petróleo no mercado mundial, gerados pelos conflitos armados que se iniciaram na década de 30, aliados à tentativa de países europeus de desenvolverem alternativas energéticas para as suas colônias tropicais, levaram à busca por soluções viáveis para a substituição do combustível fóssil (SUAREZ; MENEGHETTI, 2007). Neste período, o Brasil iniciou programas de estudo e desenvolvimento de alternativas e combustíveis renováveis, se tornando um dos pioneiros em pesquisas com os biocombustíveis (NASS; PEREIRA; ELLIS, 2007).

Com o final da 2ª Guerra Mundial, houve uma normalização no mercado mundial de petróleo, e o biocombustível foi temporariamente abandonado. A crise do petróleo da década de 70 levou à busca de novas fontes de energia, cujo desafio principal era que o custo fosse compatível com o referencial imposto pelo petróleo (TEIXEIRA, 2005). O uso de espécies de plantas oleaginosas para produção de biocombustível no Brasil foi proposto primeiramente em 1975 (NASS; PEREIRA; ELLIS, 2007).

No final da década de 90, uma nova crise do petróleo voltou a preocupar, agora com dois agravantes, estudos indicando o fim das reservas de petróleo em curto espaço de tempo e a comprovada influência dos gases provenientes da queima do petróleo no aquecimento global. Os problemas ambientais gerados pela emissão de gases que favorecem o efeito estufa são reflexos de um longo período de antropização da paisagem e principalmente pela queima dos combustíveis fósseis. A combustão de combustíveis fósseis (carbono esse, por longo tempo armazenado em grandes profundidades) aumentou as concentrações de CO<sub>2</sub> na atmosfera, o qual aumenta o efeito estufa, promovendo o aquecimento global. A produção de biomassa vem sendo focada como uma fonte alternativa de energia, uma vez que é um recurso renovável e fixa CO<sub>2</sub> atmosférico através da fotossíntese. Neste caso, o CO<sub>2</sub> emitido pela queima da sua biomassa pode ser compensado pelo CO<sub>2</sub> fixado pela fotossíntese, ciclando o carbono que já está na atmosfera (McKENNDRY, 2002).

Um dos problemas dos óleos vegetais é a viscosidade, daí a necessidade da transformação em biocombustível. Os óleos vegetais antes de serem convertidos em biocombustível devem ser filtrados e degomados. O processo de degomagem baseia-se na retirada de fosfolipídios presentes no óleo. Um dos processos para a transformação do óleo vegetal em biocombustível é a transesterificação. Esta foi primeiramente estudada na segunda guerra mundial, na França e Bélgica (TEIXEIRA, 2005).

Estudaram-se várias formas de conversão de óleos e gorduras em biocombustível, utilizando-se óleos vegetais novos ou provenientes de processos de fritura. Alguns dos procedimentos estudados utilizaram catálise enzimática, alcoóis supercríticos, metais, reações de transesterificação sob catálise ácida e básica, e diferentes tipos de alcoóis simples. As reações de transesterificação, com diferentes tipos de álcoois como reagentes e catalisadores ácidos e básicos, têm sido as mais utilizadas (COSTA NETO et al., 2000).

Diversas razões justificam a substituição do diesel de petróleo pelo biocombustível, no Brasil a principal razão é a importação de diesel. Desde 2000, importa-se, em média, 12% das nossas necessidades de consumo. Essa dependência tem custos econômicos e mesmo estratégicos, já que o diesel é o combustível que abastece toda a logística rodoviária brasileira. Portanto, o biocombustível diminui a nossa necessidade de importações de diesel. Desde 2005, ano de início do programa brasileiro, mais de 1,5 bilhão de dólares deixaram de ser gastos com a importação de diesel mineral (ABIOVE, 2009).

A mistura de biodiesel no Brasil segue o determinado pela Lei nº 11.097/2005 e pela Resolução nº 2, de 27 de abril de 2009, do Conselho Nacional de Política Energética – CNPE. A primeira estabeleceu a mistura obrigatória de 2% de biodiesel no diesel convencional a partir de 2008 e 5% a partir de 2013. O CNPE determinou o aumento desse percentual para 4% a partir de julho de 2009. Percentuais de mistura entre 4% e 5% são permitidos, porém são de caráter voluntário, ou seja, dependem da viabilidade econômica da operação. A Figura 6 ilustra a demanda obrigatória de biocombustível no Brasil em mil toneladas até 2020.

Em 2008, foram utilizadas em torno de 1 milhão de toneladas de biocombustível, número que deve ser da ordem de 1,3 milhão de toneladas em 2009 e crescer gradualmente até atingir 3,1 milhões de toneladas em 2020. Essa produção exigirá um volume equivalente de óleos vegetais para atendê-la cuja produção nacional terá plena capacidade de atender. De acordo com as projeções da ABIOVE (2005), em 2020 o Brasil deverá colher em torno de 105

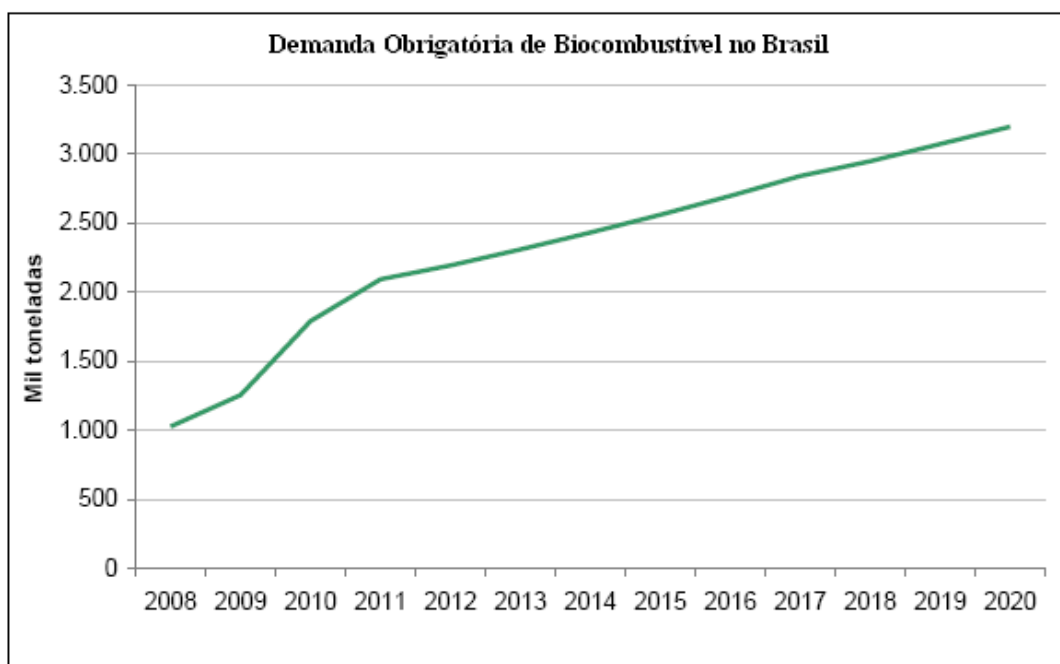


FIGURA 6 – Demanda obrigatória de biocombustível no Brasil.

FONTE: BRASIL (2008).

milhões de toneladas de soja. Processada localmente, o país poderá contar com 20 milhões de toneladas de óleo de soja. Isso sem contar com o desenvolvimento de outras oleaginosas, tais como girassol e colza, as quais deverão passar por um momento de grande crescimento nos próximos anos, incentivadas pela demanda por óleo para biocombustível (ABIOVE, 2009).

O óleo de soja é, atualmente, o carro chefe da produção de biodiesel no Brasil. De acordo com dados da ANP, a matéria-prima é responsável por entre 70% a 80% da produção do biocombustível. Outras matérias-primas com participação significativa são o sebo bovino, o qual vem sendo utilizado entre 15% e 20%, e o óleo de algodão, com 3% e 5%. Outros materiais graxos participam residualmente.

O Paraná quer avançar na produção do biocombustível e evitar uma eventual dependência futura do combustível. Apesar das pesquisas, com fontes de matéria-prima, estarem relativamente adiantadas, o Estado ainda não produz nenhuma gota de biodiesel em escala comercial.

A vinda de usinas de outros estados deve mudar, em breve, esse cenário. A expectativa é de que, até o final de 2009, a produção paranaense atinja 250 milhões de litros: mais de dois terços do que o Brasil inteiro produziu no ano passado. O Paraná reúne vantagens para se tornar um dos líderes na produção de biodiesel no País: é o principal produtor de grãos, tem uma agricultura familiar forte, matéria-prima farta e infra-estrutura de transporte, o que tornaria o produto mais competitivo em termos de custo.

Mesmo sendo o segundo maior produtor de soja do Brasil, praticamente toda a safra paranaense da oleaginosa - principal insumo do biocombustível, atualmente - é destinada para a produção de óleo comestível e ração animal, pela vantagem do preço. A intenção é desenvolver outras culturas no Estado - de plantas mais rústicas - para o programa de biocombustível, incentivando os agricultores familiares a se inserirem no programa de biocombustíveis como forma de diversificar sua produção agrícola.

Não se deve imaginar que o biocombustível será a solução para todos os problemas existentes nas áreas onde atua. Problemas ambientais como a qualidade no ar das grandes cidades e a emissão de gases de efeito estufa pelo segmento de transportes são muito complexos e sua solução envolve outras ações importantes como investimentos em transporte público, aumento da eficiência dos motores e redução dos níveis de enxofre do diesel convencional.

## 2.5 ESPECTROSCOPIA NO CONTROLE DE QUALIDADE DE BIOCOMBUSTÍVEIS

### 2.5.1 Espectroscopia de ultravioleta-visível (UV-Vis)

A espectroscopia de ultravioleta (UV) utiliza radiação de baixo comprimento de onda ( $\lambda$  200-400 nm) e alta energia. A amostra, para ser observável, deve apresentar estrutura

molecular adequada: presença de ligações insaturadas, ligações  $\pi$  (duplas ou triplas) (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2006). Quando a radiação eletromagnética das regiões de UV incide sobre um composto contendo ligações múltiplas, parte da radiação é absorvida. O quanto é absorvido dessa radiação depende do comprimento de onda da radiação e da estrutura do composto. A absorção é causada pela subtração de energia do raio de luz quando elétrons nos orbitais de menor energia são excitados para orbitais de maior energia (SOLOMONS; FRYHLE, 2001).

A resposta é analisada pelo espectrofotômetro UV-Vis que mede o teor de radiação absorvida a cada comprimento de onda. Se o composto absorve, a intensidade do feixe da amostra é menor que a da referência (branco) (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2006).

Em óleos, os ácidos graxos insaturados presente no triacilglicerol podem ser monitorados por esta técnica, da mesma forma que os ésteres etílicos de ácidos graxos obtidos na reação de transesterificação, pois quando há ligações  $\pi$ , o espectrofotômetro gera um gráfico cujo pico máximo de absorbância pelo comprimento de onda é característico da amostra. Assim, quando o óleo ou o biocombustível sofre qualquer tipo de alteração, como a oxidação, por exemplo, o espectro gerado mostra um deslocamento de banda (efeito batocrômico) e aumento da intensidade da absorção, acusando de imediato que o produto não está em seu estado mais puro (ADHVARYU et al., 1998; REDA; CARNEIRO, 2009).

A espectroscopia de ultravioleta é útil para se observar a presença de insaturações em compostos orgânicos. Ligações duplas carbono-carbono, isoladas, absorvem próximo de 200 nm, com frequente deslocamento batocrômico ou hipsocrômico, dependendo dos grupamentos cromóforos ligados ao sistema de elétrons  $\pi$  (GLAZER, 1990).

Os ácidos graxos, quando oxidados, formam dienos conjugados (DC) que absorvem próximo a 232 nm; e trienos conjugados (TC) com absorção próximo a 272 nm. Assim, pode-

se monitorar a estabilidade à oxidação do biocombustível, medindo-se as absorções nestes comprimentos de onda.

#### 2.5.2 Ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN de $^1\text{H}$ ) e de carbono 13 (RMN de $^{13}\text{C}$ )

Os núcleos de certos elementos e isótopos se comportam como se fossem magnetos rodando ao redor de um eixo, como os núcleos de hidrogênio simples ( $^1\text{H}$ ) e de carbono 13 ( $^{13}\text{C}$ ). Quando se submete um composto contendo átomos de  $^1\text{H}$  ou de  $^{13}\text{C}$  a um campo magnético muito forte e, simultaneamente, se irradia com energia eletromagnética, os núcleos do composto podem absorver a energia através de um processo denominado ressonância magnética. Essa absorção de energia é quantizada e produz um espectro característico para o composto (SOLOMONS; FRYHLE, 2001).

O espectro de RMN de  $^1\text{H}$  é uma série de sinais agudos cujas frequências podem ser relacionadas à natureza química dos átomos de hidrogênios (grupos metil, metilenos, etc.) e cujas intensidades são diretamente relacionadas ao número de hidrogênios que produzem o sinal. Hidrogênios em ambientes eletrônicos diversos mostram diferentes deslocamentos químicos e a intensidade do sinal é proporcional à quantidade de hidrogênios (GUILÉN; RUIZ, 2001).

A espectroscopia de RMN de  $^1\text{H}$  é um dos métodos usados para quantificar a conversão de óleos vegetais em ésteres por reação de transesterificação (PINTO et al., 2005). O espectro do triacilglicerol, usado na transesterificação, assim como os ésteres formados, apresentam boa resolução, pois o espectro integrado de  $^1\text{H}$  é quantitativo, permitindo determinar diversos parâmetros indicadores da qualidade do produto, como o grau de insaturação, o peso molecular médio e o perfil de ácidos graxos insaturados, de maneira rápida e simples.

O espectro simulado de RMN de  $^1\text{H}$  de um triacilglicerol (Figura 7) mostra sinais distintos, característicos para os hidrogênios olefínicos, do glicerol e alquílicos.

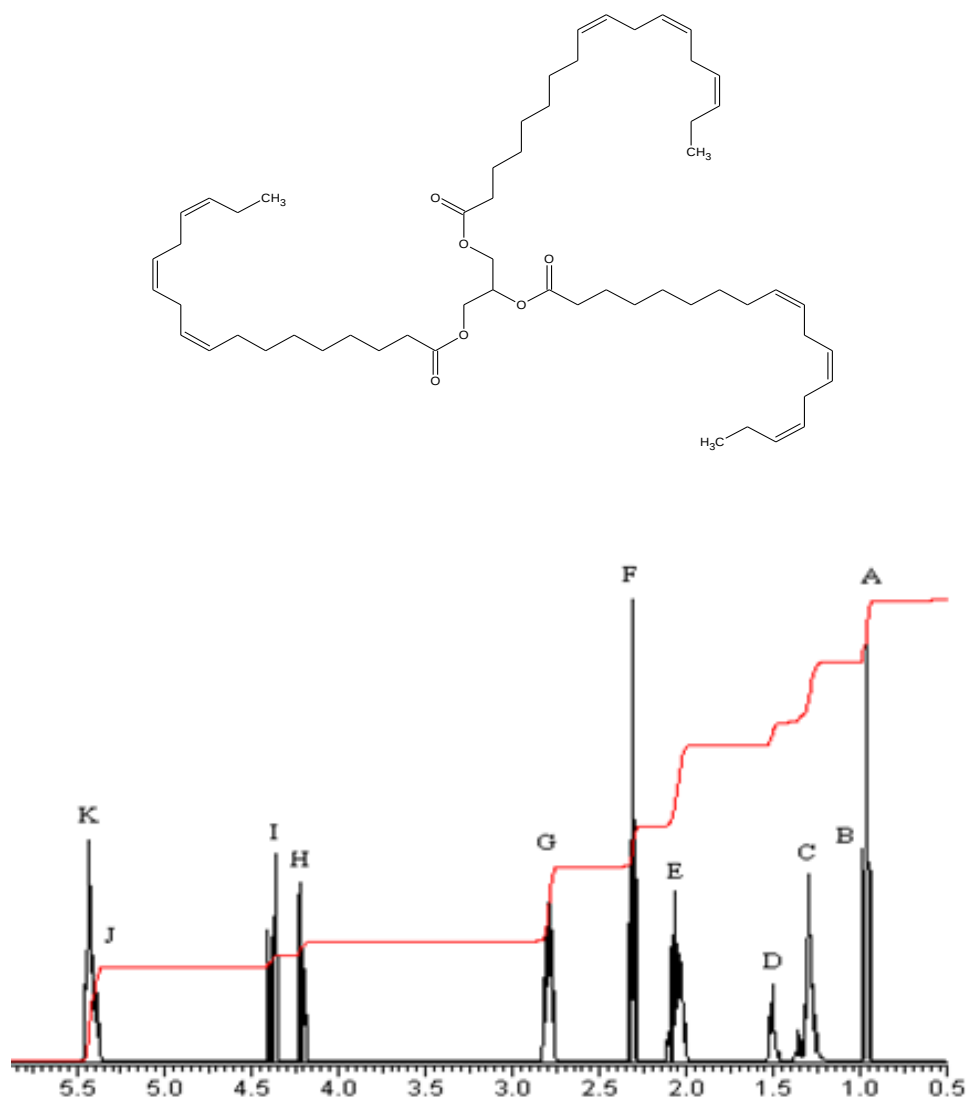


FIGURA 7 – Espectro integrado (simulado) de RMN de  $^1\text{H}$  do 1,2,3-tris-linolenato de glicerila.

Os hidrogênios olefínicos ou vinílicos são observados em ( $\delta$ ) 5,26-5,40 ppm (K); os hidrogênios metilênicos do glicerol em ( $\delta$ ) 4,32-4,10 ppm (I+H) [H-1 e H-3]; H-2 o hidrogênio metínico em ( $\delta$ ) 5,25 ppm (J). Os hidrogênios metílicos são observados em ( $\delta$ ) 0,88 ppm (A). Somente os hidrogênios metílicos do ácido linolênico são observados em ( $\delta$ ) 0,98 ppm (B). Sua concentração pode ser diretamente medida a partir do valor da curva de

integração. Hidrogênios dialílicos são observados em ( $\delta$ ) 2,90-2,70 ppm (G). Os hidrogênios alílicos são observados em ( $\delta$ ) 2,10-1,90 ppm (E). Hidrogênios  $\alpha$ -carboxílicos são observados em ( $\delta$ ) 2,34-2,22 ppm (F). Os hidrogênios  $\beta$ -carboxílicos são observados em ( $\delta$ ) 1,70-1,50 ppm (D). Um cluster de picos sobrepostos em ( $\delta$ ) 1,40-1,15 ppm e centrado em ( $\delta$ ) 1,20 ppm (C) corresponde aos demais hidrogênios metilênicos dos ácidos graxos presentes no triacilglicerol (VIGLI et al., 2003).

O espectro simulado de RMN de  $^1\text{H}$  de um biocombustível como o linoleneato de etila é apresentado na Figura 8. A análise da Figura 8 mostra a ausência dos sinais do glicerol (H, I, J) removido na reação de transesterificação, substituído pelo grupo etoxila com absorções dos hidrogênios metilênicos ( $\alpha$ ) em ( $\delta$ ) 4,18-4,07 ppm e metila ( $\beta$ ) em ( $\delta$ )  $\sim$  1,2 ppm.

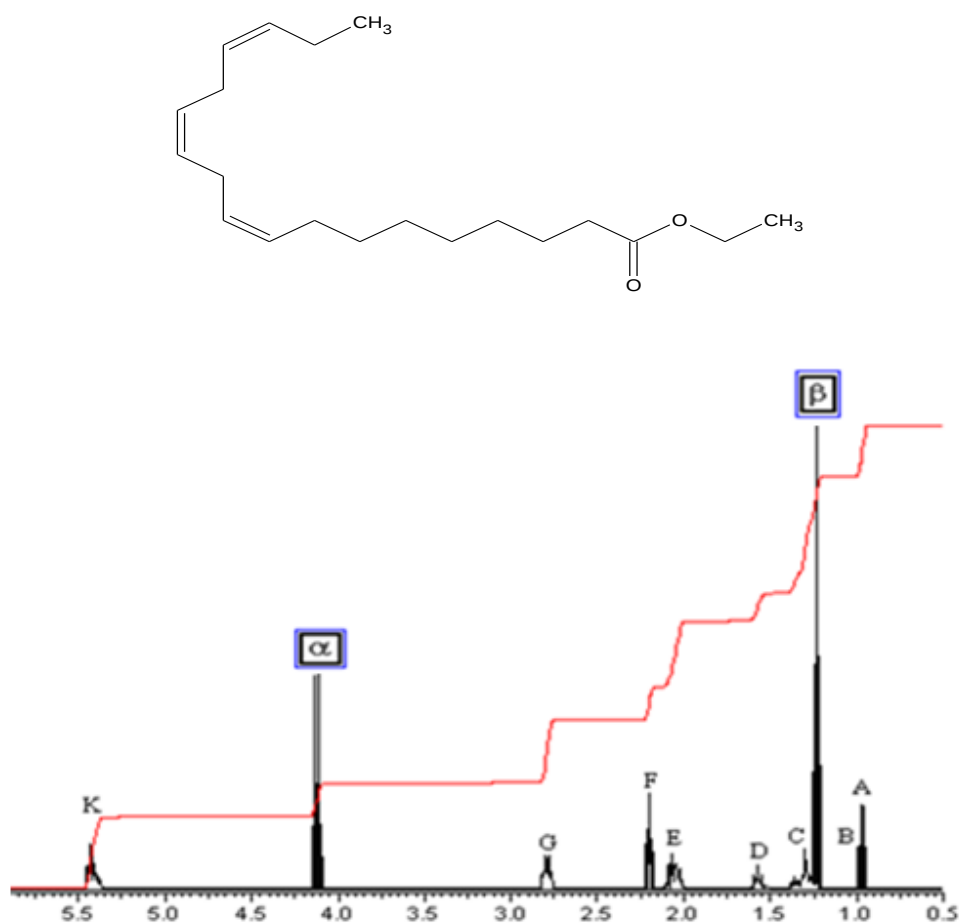


FIGURA 8 – Espectro integrado (simulado) de RMN de  $^1\text{H}$  do linoleneato de etila.

O método convencional usado para determinar o grau de insaturação de óleos vegetais é o índice de iodo, que mede o grau de insaturação do óleo por meio de métodos volumétricos. Nos métodos de determinação do índice de iodo e que utilizam solução de ICl (Wijs), a solução de iodo (liberado pela adição de KI) e amido, já titulada com solução de tiosulfato de sódio, deixada em repouso, frequentemente reverte a coloração anterior. O mesmo comportamento é observado com os métodos que utilizam solução de  $I_2$ . Ambos são métodos empíricos, pouco precisos e sujeitos a erros. Estas dificuldades limitam a aplicação destas técnicas.

O índice de iodo está relacionado com a quantidade de ligações duplas presentes na molécula e a redução observada neste índice se deve à quebra de ligações duplas resultantes de reações de polimerização, ciclização e oxidação, aumentando o grau de saturação da molécula. Sob determinadas condições, o iodo pode ser introduzido quantitativamente nas ligações duplas dos ácidos graxos insaturados dos triacilgliceróis e proporciona uma medida do grau de insaturação da amostra. Quanto maior for o índice, maior será a insaturação da amostra. Ao se utilizar iodo (halogênio) para reagir especificamente com as ligações duplas, esbarra-se em algumas dificuldades: uma é que o iodo sempre vai sofrer alguma interferência da luz, reduzindo sua participação na reação de halogenação. Outra é que a adição devido a ligações duplas isoladas ou conjugadas podem resultar em algumas ligações duplas intactas sem a adição do iodo devido à adição 1,2 e 1,4, resultando em valores menores do que o normal (JOSEPH-NATHAN, 1982).

De outro lado, utilizando-se métodos instrumentais mais precisos como a ressonância magnética nuclear (RMN) é possível, no uso do sinal do espectro integrado de RMN de  $^1H$ , obter de modo fácil e rápido o peso molecular médio (PM), índice de iodo (II), acidez livre (AL), índice de saponificação (IS), teor de ácidos graxos saturados (AGS), ácidos graxos insaturados ou grau de insaturação (GI), conteúdo de ácidos linolênico (Ln), linoleico (L) e

oleico (O), e a relação de hidrogênios olefínicos e alifáticos ( $R_{OA}$ ), o qual indica precisamente o estado de oxidação do óleo vegetal (CARNEIRO; REDA; BELESKI-CARNEIRO, 2005).

### 3. OBJETIVOS

#### 3.1 OBJETIVO GERAL

Este trabalho teve por objetivo geral sintetizar biocombustível por transesterificação etanólica ácida monitorada por espectroscopia de UV-Vis, RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ . Utilizar espectroscopia no controle de qualidade do biocombustível.

#### 3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos deste trabalho foram:

- Sintetizar biocombustível a partir do reaproveitamento de óleos de frituras.
- Determinar o perfil de ácidos graxos insaturados por RMN de  $^1\text{H}$ .
- Determinar o grau de insaturação por RMN de  $^1\text{H}$ .
- Avaliar a taxa de conversão em ésteres etílicos por RMN de  $^1\text{H}$ .
- Determinar o peso molecular médio dos ésteres etílicos por RMN de  $^1\text{H}$ .
- Monitorar por RMN de  $^1\text{H}$  e UV-Vis a estabilidade à oxidação do biocombustível.
- Realizar caracterização físico-química do biocombustível.
- Realizar caracterização espectroscópica do biocombustível.
- Investigar correlações entre os dados espectroscópicos com os dados das análises físico-químicas.

## 4. MATERIAL E MÉTODOS

### 4.1 MATERIAL

Utilizou-se amostra de óleo de soja deteriorado pelo processo de fritura, gentilmente cedidos por lanchonetes locais e reagentes de grau analítico (PA).

### 4.2 MÉTODOS

#### 4.2.1 Preparo da amostra

Filtrou-se a amostra de óleo de fritura em filtros de tecido de algodão com diferentes poros, para retirada dos macro resíduos de alimentos, provenientes da cocção. Posteriormente, lavou-se o óleo com solução salina saturada (NaCl). Após decantação, separou-se a fase orgânica, que foi secada com  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anidro. Após decantação, filtrou-se o óleo em filtro qualitativo, obtendo-se o óleo bruto, matéria-prima para as sínteses de biocombustível.

#### 4.2.2 Síntese do biocombustível

As sínteses foram realizadas de acordo com os planejamentos fatoriais completos, sendo as variáveis do processo apresentadas nas Tabelas 2 e 3.

Utilizou-se manta de aquecimento com agitação, balão de três bocas de 250 mL, contendo 100 mL de óleo, equipado com termômetro, condensador de refluxo e funil de adição para inserir a mistura de 37 mL de álcool etílico com catalisador ácido sulfúrico (1 a 4

mL), mantendo-se o sistema sob refluxo durante 30, 60, 90 e 120 minutos, conforme os ensaios do planejamento experimental. O sistema utilizado é ilustrado na Figura 9.

TABELA 2 – Variáveis utilizadas no planejamento fatorial completo  $2^3$  para síntese de biocombustível.

| Fatores          | Níveis |     |     |
|------------------|--------|-----|-----|
|                  | (-)    | (0) | (+) |
| Catalisador (mL) | 1      | 1,5 | 2   |
| Temperatura(°C)  | 25     | 50  | 75  |
| Tempo (min)      | 30     | 45  | 60  |

(-) menor valor; (0) valor médio; (+) maior valor.

TABELA 3 – Variáveis utilizadas no planejamento fatorial completo  $2^2$  para síntese de biocombustível.

| Fatores          | Níveis |    |     |
|------------------|--------|----|-----|
|                  | (-)    | 0  | (+) |
| Catalisador (mL) | 2      | 3  | 4   |
| Tempo (min)      | 60     | 90 | 120 |

(-) menor valor; (0) valor médio; (+) maior valor.



FIGURA 9 – Síntese do biocombustível em balão de três bocas.

Após completar o tempo de reação, o conteúdo do balão foi transferido para um funil de separação, permanecendo em repouso por 24 horas. A fase orgânica, superior (biocombustível), foi separada e o excesso de álcool foi removido em evaporador rotativo, à 50°C/680 mmHg durante 30 minutos; o produto foi lavado duas vezes com solução salina saturada (NaCl), para arraste de possíveis compostos polares livres e, posteriormente, foi secado sob Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anidro e filtrado, obtendo-se o biocombustível bruto, que foi armazenado em frasco âmbar ao abrigo da luz.

A caracterização físico-química do produto bruto foi realizada determinando-se os índices de acidez, iodo, peróxidos e saponificação; massa específica, cinzas e pH. A caracterização espectroscópica foi realizada registrando-se os espectros de UV-Vis, RMN de <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C.

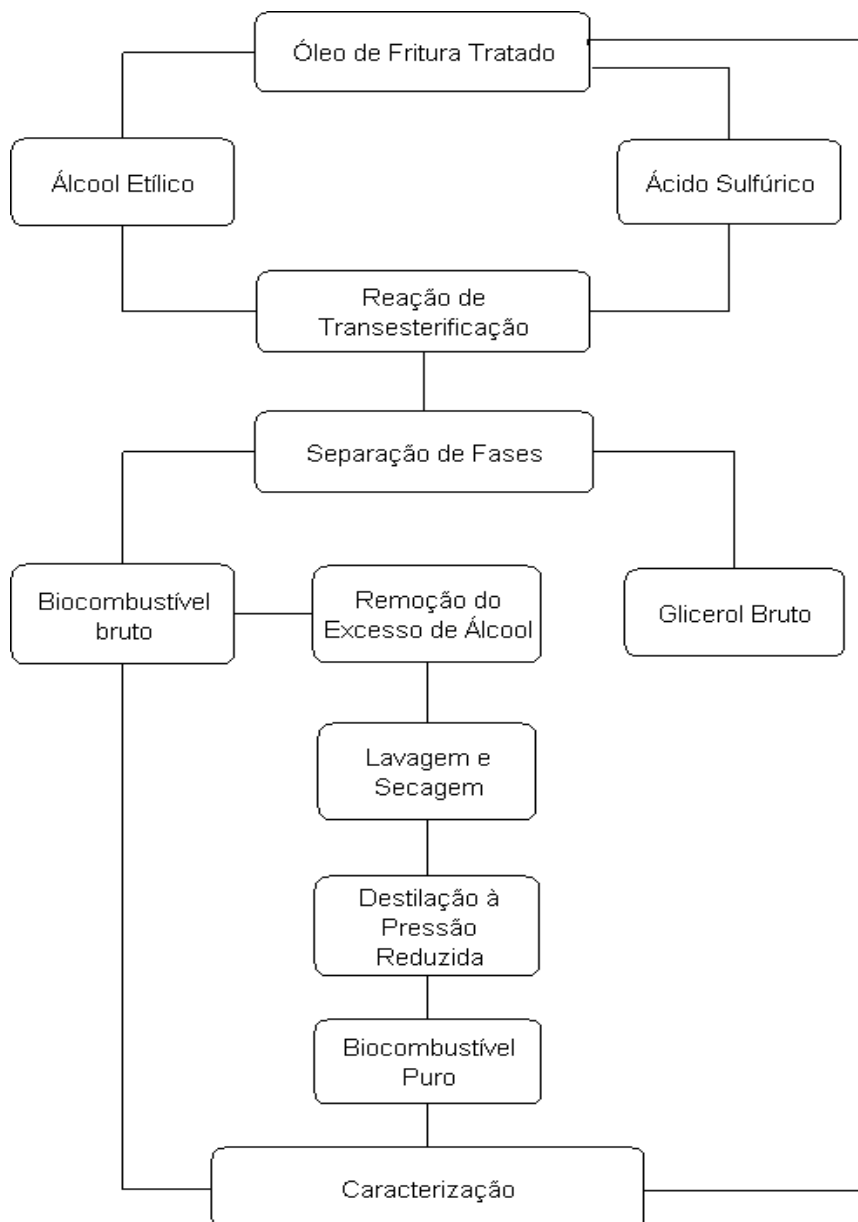
#### 4.2.3 Purificação do biocombustível bruto

O produto foi purificado por destilação à pressão reduzida (200-250°C/20 mmHg), como mostra o sistema na Figura 10.



FIGURA 10 – Sistema de destilação de biocombustível à pressão reduzida.

O processo utilizado para a obtenção do biocombustível puro a partir de óleo de fritura está ilustrado na Fluxograma 2.



FLUXOGRAMA 2 - Obtenção do biocombustível puro a partir de óleo de fritura.

Em seguida, foram realizadas as caracterizações físico-químicas (índices de acidez, iodo, peróxidos e saponificação; massa específica, cinzas e pH) e espectroscópicas (UV-Vis, RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ ) do produto puro.

#### 4.2.4 Estabilidade à termoxidação

Um pool de biocombustíveis destilados (7 frações) foi estressado termicamente em estufa, à temperatura de 110°C, durante 8 horas (ANP, 2008).

Alíquotas foram coletadas a cada hora para realização das análises físico-químicas e espectroscópicas.

#### 4.2.5 Análises físico-químicas

##### 4.2.5.1 Índice de acidez

O índice de acidez foi determinado utilizando-se a metodologia da AOCS (1990), Ca 5a-40. Dissolveu-se 0,5 g de amostra em 15 mL de álcool isopropílico, 4 gotas de fenolftaleína como indicador, seguido de titulação com hidróxido de sódio 0,1 M. O volume gasto na titulação indicou o teor de ácidos graxos livres (mg de KOH/g óleo) presentes na amostra, determinado de acordo com a Equação I.

$$IA = [V \times M \times f \times 5,61]/m \quad (I)$$

Onde:

V = volume da solução de NaOH 0,1 mol.L<sup>-1</sup> gasto na titulação da amostra (mL);

M = molaridade da solução de NaOH (mol.L<sup>-1</sup>);

F = fator de correção da solução NaOH;

5,61 = 0,1 equivalente-grama do KOH;

m = massa da amostra (g).

#### 4.2.5.2 Índice de iodo

O índice de iodo foi determinado utilizando-se o método de Wijs, metodologia da AOCS (1990) Cd 1-25, baseada na quantidade de iodo que reage com o óleo, o que indica diretamente a sua insaturação. Dissolveu-se 0,25 g da amostra em 10 mL de tetracloreto de carbono seguido da adição de 20 mL do reagente de Wijs, processando-se a reação no escuro. Após 30 minutos adicionou-se 10 mL solução de iodeto de potássio 15% e 100 mL de água destilada. Na sequência, titulou-se com tiosulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) 0,1 M utilizando 2 mL de solução de amido 1% como indicador. O número de gramas de iodo absorvido por 100 gramas de amostra foi calculado pela Equação II:

$$\text{II} = [(B-A) \times M \times f \times 12,69]/m \quad (\text{II})$$

Onde:

B = volume de solução de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  0,1 M gasto na titulação do branco (mL);

A = volume de solução de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  0,1 M gasto na titulação da amostra (mL);

M = molaridade da solução de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ;

f = fator de correção da solução de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ;

m = massa da amostra (g);

12,69 = 0,1 equivalente-grama do iodo.

#### 4.2.5.3 Índice de peróxidos

O índice de peróxidos foi determinado utilizando-se metodologia da AOCS (1990) Cd 8-53. Dissolveu-se 0,5 g de amostra em 15 mL de solução de ácido acético-clorofórmio (3:2)

e 0,5 mL de solução saturada de iodeto de potássio (60%), adicionando após um minuto 30 mL de água destilada, seguido de titulação com tiosulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) 0,01M, com solução de amido 1% como indicador. O número de milimois de peróxido por 1 kg de amostra foi calculado pela Equação III:

$$\text{IP (mmol/kg)} = [(B-A) \times M \times f \times 1000]/m \quad (\text{III})$$

onde:

B = volume da solução de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  0,01 M gasto na titulação do branco (mL);

A = volume da solução de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  0,01 M gasto na titulação da amostra (mL);

M = molaridade da solução de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ;

f = fator da solução de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ;

m = massa da amostra (g).

#### 4.2.5.4 Índice de saponificação

O índice de saponificação foi determinado utilizando-se metodologia da AOCS (1990) Cd 3-25. Dissolveu-se 2 g de amostra em 20 mL de solução alcoólica de KOH 4%, adaptou-se ao balão um condensador de refluxo, aquecendo-se o sistema até ebulição branda, por 30 minutos. Como indicador, utilizou-se fenolftaleína, titulando-se com ácido clorídrico (HCl) 0,5 M. O índice de saponificação foi expresso em miligramas de hidróxido de potássio necessários para neutralizar os ácidos graxos hidrolisados em 1 g de amostra (mg KOH/g) e calculado pela Equação IV:

$$\text{IS} = [(B-A) \times M \times f \times 56]/m \quad (\text{IV})$$

Onde:

B = volume da solução de HCL 0,5 M gasto na titulação do branco (mL);

A = volume da solução de HCL 0,5 M gasto na titulação da amostra (mL);

M = molaridade da solução de HCL;

f = fator da solução de HCL;

56 = mol do KOH;

m = massa da amostra (g).

#### 4.2.5.5 Massa específica

A massa específica foi determinada da razão entre a massa da amostra e seu volume, utilizando-se pipeta volumétrica e balança analítica. É expressa em  $\text{kg/m}^3$ , calculada pela Equação V.

$$d = m/V \quad (V)$$

Onde:

m = massa da amostra (kg);

V = volume da amostra ( $\text{m}^3$ ).

#### 4.2.5.6 Teor de cinzas

Foi determinado pelo método AOAC (1995), definido como resíduo obtido por aquecimento de um produto em temperatura próxima a 550-570°C. Pesou-se 3 g de amostra em cadinho de porcelana, previamente aquecido em mufla à temperatura de 540°C durante 1 hora, resfriado em dessecador até a temperatura ambiente. A seguir, carbonizou-se a amostra

por 1 hora em chapa elétrica levando-se posteriormente à mufla para incineração a 540°C, durante 1 hora. Após resfriamento em dessecador, pesou-se o cadinho com o resíduo. O teor de cinzas, expresso em percentual, foi calculado pela Equação VI.

$$\text{Cinzas (\%)} = [(m_2 - m_1)/m] \times 100 \quad (\text{VI})$$

Onde:

$m_1$  = massa do cadinho vazio (g);

$m_2$  = massa do cadinho + amostra após incineração (g);

$m$  = massa da amostra (g).

#### 4.2.5.7 pH

O potencial hidrogeniônico foi determinado em pHmetro digital.

#### 4.2.6 Análises espectroscópicas

##### 4.2.6.1 Espectroscopia de ultravioleta-visível (UV-Vis)

Foram utilizadas soluções das amostras em isopropanol, em diluição 1:1000, utilizando-se cubetas de quartzo de 1 cm de caminho ótico. Os espectros foram obtidos em espectrofotômetro Shimadzu modelo MultiSpec 1501, operando na região de 200-800 nm.

##### 4.2.6.2 Ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN de $^1\text{H}$ )

Os espectros foram obtidos em espectrômetro Varian modelo Mercuri-300 MHz, operando no modo FT a temperatura ambiente. A concentração das amostras para as análises foi de aproximadamente 10% da amostra em 0,7 mL de  $\text{CDCl}_3$  contendo traços de TMS como referência interna, em tubos de RMN de 5 mm de diâmetro. Os espectros foram obtidos para o núcleo de hidrogênio-1 utilizando-se 16 K de pontos dados, largura espectral 14 ppm, tempo de aquisição 3,6 s, tempo de relaxação 1,3 s, largura do pulso  $45^\circ$ , número de varreduras 16 e tempo total de aproximadamente 90 s.

#### 4.2.6.3 Ressonância magnética nuclear de carbono 13 (RMN de $^{13}\text{C}$ )

Dissolveu-se 10 mg da amostra em 0,7 mL de  $\text{CDCl}_3$  e os espectros foram registrados em espectrômetro Varian modelo Mercuri-300 MHz, operando no modo FT a temperatura ambiente, sendo observados os núcleos de carbono-13 em 75, 449 MHz. Foram utilizadas as seguintes condições: pulso  $45^\circ$ , tempo de relaxação 1,132 s, tempo de aquisição 0,868 s, largura de varredura 18.868,0 Hz, largura da linha 1,0 Hz, número de repetições 160, com desacoplamento de hidrogênio em 300,00 MHz e tempo total de 5 a 11 minutos.

#### 4.2.6.4 Ressonância magnética nuclear 1-D – DEPT

Os núcleos de carbono 13 observáveis a 75,45 MHz tiveram seus espectros registrados no modo DEPT (aumento da intensidade, sem distorções, por transferência de polarização – “distortionless enhancement by polarization transfer”) com desacoplamento de baixa potência para núcleos de hidrogênios (observáveis em 300 MHz), ligado durante a aquisição de dados e desligado durante a relaxação. O DEPT foi obtido utilizando-se pulso  $90^\circ$ , tempo de

relaxação 1,0 s, tempo de aquisição 0,868 s, largura de varredura 18.868,0 Hz e largura de linha 1,0 Hz, tempo total de 5 a 6 minutos.

#### 4.2.7 Análise estatística

Realizou-se planejamento fatorial completo para avaliar as sínteses do biocombustível em relação ao maior rendimento, observando-se o efeito principal e de interação de cada fator reacional: tempo, temperatura e concentração do catalisador, seguindo os cálculos de Barros Neto; Scarminio e Bruns (2002). As sínteses foram realizadas em duplicata, com exceção do ponto central, realizado em triplicata.

As regressões lineares foram realizadas utilizando-se o programa Microsoft Excel 2003.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Síntese do biocombustível

Sintetizou-se o biocombustível segundo planejamento fatorial completo  $2^3$  com triplicata do ponto central, para avaliar a estimativa dos erros experimentais e investigar as respostas dos ensaios, avaliando-se a influência dos efeitos principais e de interações das variáveis experimentais que mais afetam o rendimento da reação: temperatura, catalisador e tempo de reação (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2002; TEÓFILO; FERREIRA, 2006; AGARWAL, 2007). Os resultados do planejamento experimental são apresentados na Tabela 4.

TABELA 4– Síntese do biocombustível utilizando planejamento fatorial completo  $2^3$

| Ensaio | Catalisador (mL) | Temperatura (°C) | Tempo (min) | Rendimento* (%) |
|--------|------------------|------------------|-------------|-----------------|
| 1      | 1                | 25               | 30          | 9,88            |
| 2      | 2                | 25               | 30          | 10,92           |
| 3      | 1                | 75               | 30          | 12,95           |
| 4      | 2                | 75               | 30          | 103,56          |
| 5      | 1                | 25               | 60          | 10,43           |
| 6      | 2                | 25               | 60          | 11,48           |
| 7      | 1                | 75               | 60          | 106,94          |
| 8      | 2                | 75               | 60          | 101,37          |
| 9      | 1,5              | 50               | 45          | 8,63            |
| 10     | 1,5              | 50               | 45          | 8,55            |
| 11     | 1,5              | 50               | 45          | 8,28            |

(\*): razão entre a massa do biocombustível bruto obtido e a massa do óleo utilizado na reação.

O custo de produção do biocombustível seria reduzido caso não necessitasse de aquecimento na reação. Lima et al. (2007) obtiveram resultados satisfatórios com a produção de biocombustíveis a temperatura ambiente, uma vez que alcançaram rendimentos médios de

67% em ésteres. Entretanto, a análise dos dados da Tabela 4 permite verificar que a catálise ácida necessita de temperaturas maiores que 50°C para se obter bons rendimentos, assim como teores de catalisador ácido de 1 a 2 mL e tempos de reação superiores a 30 minutos.

O rendimento médio global, os erros padrões e os efeitos principais e de interação são apresentados na Tabela 5, sendo significativos todos os efeitos. A temperatura em 75°C aumenta em média o rendimento da reação em 70,52%, devido utilização de temperatura no ponto de ebulição do etanol.

TABELA 5 – Efeitos principais e de interação dos fatores envolvidos na síntese do biocombustível.

|                                   |                |
|-----------------------------------|----------------|
| Média global                      | 35,73 ± 0,05   |
| Efeitos principais                |                |
| Catalisador                       | 21,78 ± 0,12   |
| Temperatura                       | 70,52 ± 0,12   |
| Tempo                             | 23,23 ± 0,12   |
| Efeitos de interação              |                |
| Catalisador x Temperatura         | 20,74 ± 0,12   |
| Catalisador x Tempo               | - 24,04 ± 0,12 |
| Temperatura x Tempo               | 22,67 ± 0,12   |
| Catalisador x Temperatura x Tempo | - 24,05 ± 0,12 |

A cinética de reação é mais lenta sob catálise ácida do que na catálise básica, necessitando de maior tempo de reação para aumentar a taxa de formação de ésteres de ácidos graxos, evidenciado pelo aumento de rendimento em 23,23%, em média. Outro fator contribuinte para necessidade de maiores tempos de reação é o álcool utilizado. O etanol tem cadeia maior que o metanol, comumente utilizado neste tipo de síntese, a complexidade da reação de transesterificação aumenta, aumentando consequentemente o tempo de reação (SCHUCHARDT; SERCHELI; VARGAS, 1998; KUČEK, 2004; NAE, 2004).

Melhores rendimentos são obtidos quando a reação é conduzida próxima do ponto de ebulição do álcool utilizado (AGARWAL, 2007; SANLI; CANAKCI, 2008; MARCHETTI; ERRAZU, 2008).

Assim, novo planejamento fatorial completo  $2^2$  com triplicata do ponto central foi realizado (Tabela 6), variando-se as quantidades de catalisador e tempo de reação, mantendo-se a temperatura constante em 75°C.

TABELA 6 – Síntese de biocombustível utilizando planejamento fatorial completo  $2^2$  à temperatura de 75°C.

| Ensaio | Catalisador (mL) | Tempo (min) | Rendimento* (%) |
|--------|------------------|-------------|-----------------|
| 1      | 2                | 60          | 102,31          |
| 2      | 4                | 60          | 103,40          |
| 3      | 2                | 120         | 104,20          |
| 4      | 4                | 120         | 103,40          |
| 5      | 3                | 90          | 103,90          |
| 6      | 3                | 90          | 105,60          |
| 7      | 3                | 90          | 104,45          |

(\*): razão entre a massa do biocombustível bruto obtido e a massa do óleo utilizado na reação.

A análise dos dados da Tabela 6 mostra que 2 mL de catalisador ácido e 60 minutos de reação são suficientes para se obter bons rendimentos do biocombustível bruto. A Tabela 7 apresenta o rendimento médio global e os efeitos, principais e de interação, e os erros padrões. Os fatores não tiveram grande significância neste planejamento, visto que a maior influência na síntese deu-se pelo tempo de reação, já que a temperatura foi fixada em 75°C, influenciando bons rendimentos de reação.

TABELA 7 - Efeitos principais e de interação dos fatores envolvidos na síntese do biocombustível.

|                     |               |
|---------------------|---------------|
| Média global        | 103,89 ± 0,32 |
| Efeitos principais  |               |
| Catalisador         | 0,14 ± 0,86   |
| Tempo               | 0,95 ± 0,86   |
| Efeito de interação |               |
| Catalisador x Tempo | - 0,95 ± 0,86 |

A transesterificação pode ocorrer em diferentes temperaturas e tempos, dependendo do tipo de óleo, álcool e catalisador utilizados. Dependendo das condições, o catalisador ácido oferece rendimentos muito altos, porém a cinética da reação é lenta (MARCHETTI; MIGUEL; ERRAZU, 2007; MENG; CHEN; WANG, 2008).

De acordo com Freedman; Pryde e Mounts (1984), dependendo do álcool utilizado, reações conduzidas em temperatura de 60-100°C resultam em 80%-99% de conversão em ésteres com tempo de reação de 2-60 minutos.

Após a remoção do álcool em ambas as fases, alguns experimentos mostraram rendimentos superiores a 100%, provavelmente devido às impurezas contidas na fase orgânica (biocombustível bruto) que podem ser observadas nos espectros. Assim, foi necessário proceder a destilação à pressão reduzida (200-250°C/20 mmHg), para a obtenção de biocombustível puro (Figura 11). Na sequência, foram realizadas as análises físico-químicas e espectroscópicas do óleo de fritura e do biocombustível bruto e puro.

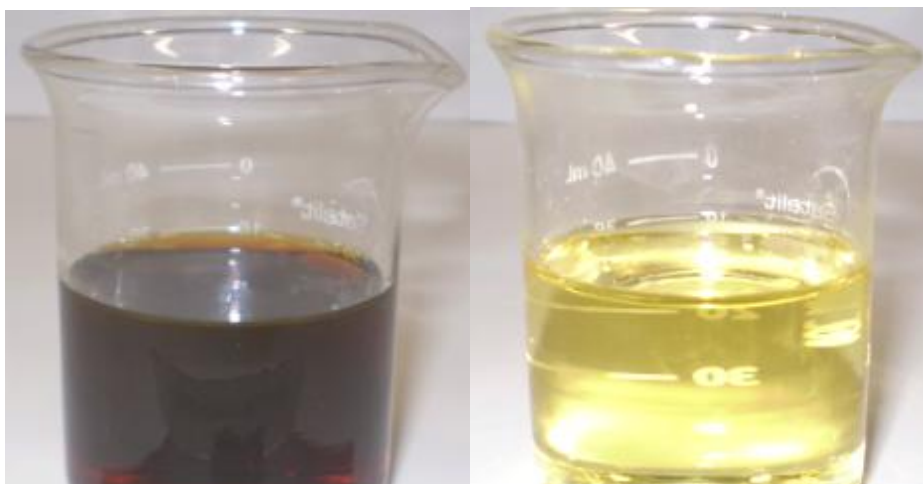


FIGURA 11 – Biocombustível bruto e biocombustível puro

## 5.2 Caracterização físico-química do óleo de fritura

Os índices de acidez, peróxidos, iodo e saponificação; massa específica e pH foram determinados para o óleo de fritura e são apresentados na Tabela 8.

TABELA 8 – Caracterização físico-química do óleo de fritura

| Determinações                         | Óleo de fritura | Óleo de soja refinado* |
|---------------------------------------|-----------------|------------------------|
| Índice de acidez (mg KOH/g)           | 0,65            | Máx. 0,3               |
| Índice de peróxidos (mmol/kg)         | 73,00           | Máx. 10                |
| Índice de iodo (g/100 g)              | 99,00           | 120 a 143              |
| Índice de saponificação (mg KOH/g)    | 195,00          | 189 a 195              |
| Massa específica (kg/m <sup>3</sup> ) | 915,00          | 919 a 925              |
| pH                                    | 4,50            | –                      |

(\*): ANVISA (2005).

As análises mostram que o óleo de fritura (Figura 12) apresenta-se deteriorado, pois durante o processo de fritura por imersão os óleos são continuamente expostos a vários fatores que levam a uma grande diversidade de reações químicas. Ocorre degradação térmica em virtude da elevada temperatura de cocção de alimentos por volta de 180 °C, desenvolvem-se alterações hidrolíticas devido à umidade proveniente dos alimentos, liberando diacilglicerol,

monoacilglicerol e ácidos graxos livres, apresentando índices de acidez e peróxidos acima das especificações. O elevado índice de peróxidos ocorre pela alteração oxidativa, formando peróxidos, hidroperóxidos, dienos conjugados, epóxidos, hidróxidos e cetonas (CELLA; REGITANO-D'ARCE; SPOTO, 2002; JORGE et al. , 2005; DEL RÉ; JORGE, 2006).



FIGURA 12 – Óleo de fritura tratado utilizado nas sínteses de biocombustível.

O índice de iodo obtido apresenta-se abaixo das especificações da ANVISA para óleo de soja, provavelmente devido à formação de dienos conjugados no processo termoxidativo impedindo total quantificação de insaturações, pois o índice de iodo é o número de gramas de iodo absorvido por 100 g de óleo, que proporciona medida do grau de insaturação dos ácidos graxos presentes na amostra; quanto maior a insaturação de um ácido graxo, maior será a sua capacidade de absorção de iodo e, conseqüentemente, maior também será o índice. Quando as duplas ligações são conjugadas ou se situam em posições adjacentes à carboxila, a adição de halogênio é incompleta, não é quantitativa (MORETTO; FETT, 1998).

O índice de saponificação apresentou-se dentro das especificações, sendo definido como o número de miligramas de hidróxido de potássio (KOH), necessários para saponificar os ácidos graxos, resultantes da hidrólise de um grama da amostra.

### 5.3 Caracterização físico-química do biocombustível bruto e puro

Os índices de acidez, iodo, peróxidos, saponificação; massa específica, cinzas e pH do biocombustível bruto e puro foram determinados e são apresentados na Tabela 9.

TABELA 9- Caracterização físico-química do biocombustível bruto e puro

| Determinações                         | Biocombustível bruto | Biocombustível puro | Especificações biocombustível* |
|---------------------------------------|----------------------|---------------------|--------------------------------|
| Índice de acidez (mg KOH/g)           | 22,00                | 1,70                | Máx. 0,5                       |
| Índice de iodo (g/100 g)              | 89,00                | 91,00               | Anotar                         |
| Índice de peróxidos (mmol/kg)         | 65,00                | 48,00               | —                              |
| Índice de saponificação (mg KOH/g)    | 195,00               | 191,00              | —                              |
| Massa específica (kg/m <sup>3</sup> ) | 962,00               | 891,00              | 850 a 900                      |
| Cinzas (%)                            | 0,06                 | 0,02                | Máx. 0,02                      |
| pH                                    | 1,00                 | 4,00                | —                              |

(\*): ANP (2008).

O índice de acidez influencia na hidrólise do biocombustível e oxidação quando em valores altos. Além disso, a acidez elevada afeta a estabilidade térmica do combustível na câmara de combustão (AGARWAL, 2007).

A análise dos dados apresentados na Tabela 7 mostra que o biocombustível bruto apresenta elevada acidez, proveniente da matéria-prima e do catalisador ácidos utilizados na transesterificação. No entanto, a acidez sofre grande redução após a purificação do biocombustível.

O índice de saponificação está relacionado à quantidade de ácidos graxos livres presente na amostra, desta forma ocorre diminuição deste valor devido à purificação do biocombustível pelo processo de destilação.

O índice de iodo informa as quantidades de ligações insaturadas contidas no biocombustível e, de acordo com o resultado apresentado, não ocorreu variação significativa

após destilação, devido a permanência das cadeias de ácidos graxos insaturados nas moléculas de ésteres etílicos formados.

Segundo a Resolução nº 7, de 19 de março de 2008, da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, deve-se anotar o índice de iodo das amostras de biocombustível. Todavia, para que o biocombustível produzido possa ser utilizado, ele deve atender rigidamente uma série de parâmetros físico-químicos preconizados pela ANP. Dentre os parâmetros está o índice de iodo, que indica o grau de insaturação do biocombustível, expressando assim, a tendência do mesmo em sofrer oxidação. Quanto maior for a insaturação da molécula, maior será o índice de iodo. Essa portaria não determina um valor máximo para esse índice, mas é notório que um índice de iodo alto, de qualquer amostra de biocombustível, indica também um alto potencial para a sua degradabilidade, ora por termoxidação, ora por ataque de radicais livres (CANDEIRA et al., 2006 ; RAMADHAS; MURALEEDHARAN; JAYARAJ, 2005).

Os valores determinados para o biocombustível bruto mostram que a destilação à pressão reduzida melhora características físico-químicas do produto.

## 5.4 Caracterização espectroscópica do biocombustível

### 5.4.1 Espectroscopia de ultravioleta-visível

Os espectros de ultravioleta do óleo de fritura, biocombustível bruto e puro são apresentados na Figura 13.

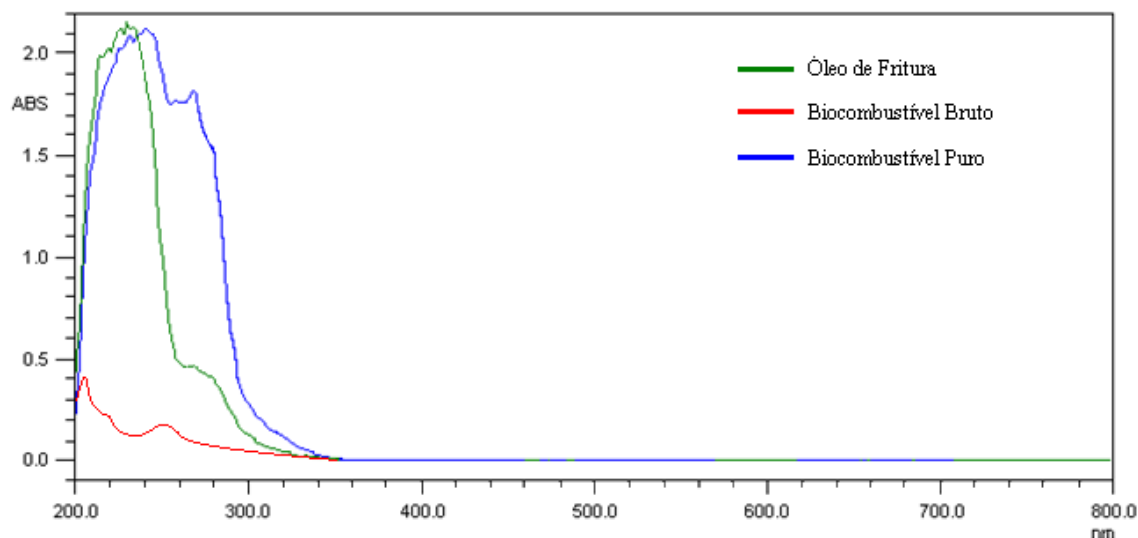


FIGURA 13 – Espectros UV-Vis sobrepostos do óleo de fritura, biocombustível bruto e puro.

Os produtos da oxidação apresentam valores máximos de absorção em determinado comprimento de onda. Os compostos primários da oxidação apresentam valores máximos de absorvidade na faixa entre 220 a 234 nm (DC). A partir de 265 nm são os compostos secundários da oxidação (TC) que apresentam maior absorção (CELLA; REGITANO-D´ARCE; SPOTO, 2002).

A Figura 13 mostra que o óleo de fritura, biocombustível bruto e puro apresentam-se deteriorados devido à formação de dienos conjugados com deslocamento de banda ( $A > 2,0$  em 247 nm) e trienos conjugados com deslocamento de banda ( $A = 0,3; 0,5$  e  $1,8$  em 270 nm) no processo termoxidativo.

#### 5.4.2 Espectrometria de RMN de $^1\text{H}$

Os espectros de RMN de  $^1\text{H}$  do óleo de fritura, biocombustível bruto e biocombustível puro são apresentados nas Figuras 14, 15 e 16.

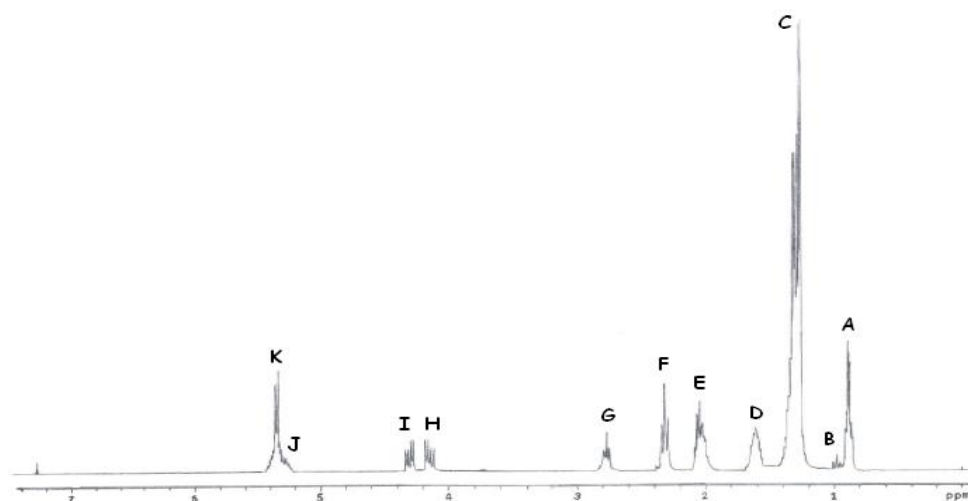


FIGURA 14 – Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do óleo de fritura.

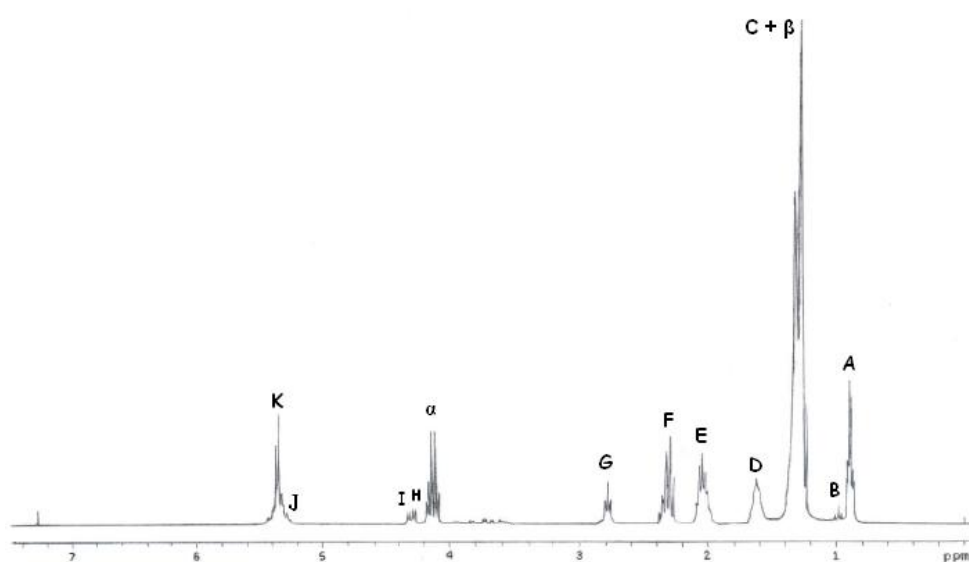


FIGURA 15 – Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do biocombustível bruto.

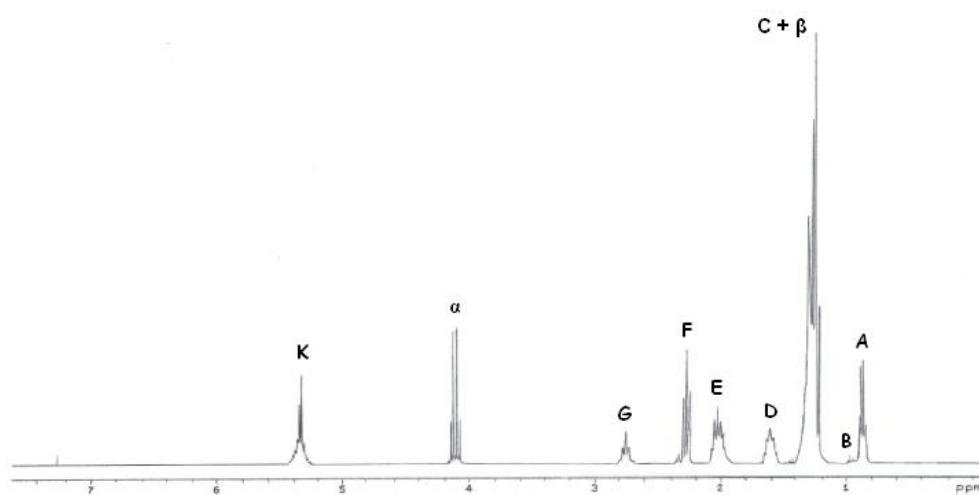


FIGURA 16 – Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do biocombustível puro.

Na reação de transesterificação o glicerol é substituído pelo etanol. Os deslocamentos químicos ( $\delta$ ) dos metilenos do glicerol (4,32-4,10 ppm, dubleto de dubletos) são removidos. O novo sinal do éster etílico do ácido graxo aparece em  $\delta$  4,18-4,07 ppm (quarteto). No espectro do biocombustível bruto se observa impurezas devido ao triacilglicerol, diacilglicerol, monoacilglicerol e glicerol livre em  $\delta$  3,60-3,80 ppm.

Dos espectros de RMN de  $^1\text{H}$  obtém-se a medida direta do grau de insaturação de modo preciso. Todos os hidrogênios olefínicos mostram deslocamento químico ( $\delta$ ) entre 5,40-5,26 ppm (K). Todos os hidrogênios metílicos – parte saturada da molécula – mostram deslocamento químico entre ( $\delta$ ) 0,80 e 1,00 ppm (A + B). Portanto, o número total de insaturação, em número de ligações duplas/mol, é a medida direta da área dos picos normalizados e integrados dos hidrogênios que geraram aqueles sinais, naquelas regiões do espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (REDA; CARNEIRO, 2006).

Os dados de RMN de  $^1\text{H}$  dos espectros integrados do óleo de fritura, biocombustível bruto e biocombustível puro são apresentados na Tabela 10.

TABELA 10 – Parâmetros estruturais obtidos do espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do óleo de fritura, biocombustível bruto e puro.

|                      | Óleo de fritura | Biocombustível<br>bruto | Biocombustível<br>puro |
|----------------------|-----------------|-------------------------|------------------------|
| K+J                  | 8,07            | 5,56                    | 6,60                   |
| I+H                  | 4,19            | –                       | –                      |
| $\alpha$             | –               | 4,38                    | 5,33                   |
| G                    | 2,88            | 2,21                    | 2,77                   |
| F                    | 6,27            | 5,66                    | 5,64                   |
| E                    | 8,67            | 8,51                    | 8,26                   |
| D                    | 7,00            | 6,61                    | 5,43                   |
| C+ $\beta$           | –               | 57,60                   | 58,25                  |
| C                    | 53,84           | –                       | –                      |
| A+B                  | 9,08            | 9,47                    | 7,72                   |
| B                    | 0,825           | 0                       | 0,429                  |
| A                    | 8,255           | 9,47                    | 7,291                  |
| $\Sigma$             | 100,00          | 100,00                  | 100,00                 |
| <b>PM</b>            | <b>832,634</b>  | <b>293,598</b>          | <b>295,452</b>         |
| <b>II</b>            | <b>105,231</b>  | <b>98,743</b>           | <b>105,097</b>         |
| <b>IS</b>            | <b>202,521</b>  | <b>191,394</b>          | <b>190,217</b>         |
| <b>AGS</b>           | <b>0,309</b>    | <b>0,248</b>            | <b>0,268</b>           |
| <b>A<sub>H</sub></b> | <b>1,045</b>    | <b>2,830</b>            | <b>2,820</b>           |
| <b>T<sub>H</sub></b> | <b>95,694</b>   | <b>35,336</b>           | <b>35,461</b>          |
| <b>V</b>             | <b>7,215</b>    | <b>6,465</b>            | <b>6,900</b>           |
| <b>Roa</b>           | <b>0,795</b>    | <b>0,683</b>            | <b>0,894</b>           |
| <b>GI</b>            | <b>0,691</b>    | <b>0,752</b>            | <b>0,732</b>           |
| <b>Ln</b>            | <b>0,091</b>    | <b>0,000</b>            | <b>0,059</b>           |
| <b>L</b>             | <b>0,278</b>    | <b>0,390</b>            | <b>0,373</b>           |
| <b>O</b>             | <b>0,323</b>    | <b>0,361</b>            | <b>0,300</b>           |
| <b>EEAG %</b>        | –               | <b>0,774</b>            | <b>0,945</b>           |

Os parâmetros estruturais foram obtidos dos espectros integrados de RMN de  $^1\text{H}$  e calculados conforme descrito por CARNEIRO, REDA e BELESKI-CARNEIRO (2005). II: índice de iodo; AGS: ácidos graxos saturados; A<sub>H</sub>: área total de hidrogênios; T<sub>H</sub>: quantidade total de hidrogênios; V: hidrogênios vinílicos (olefínicos); Roa: razão entre hidrogênios olefínicos e alifáticos; GI: grau de insaturação; Ln: concentração de ácido linolênico; L: linoleico; O: oleico. Os cálculos para PM: peso molecular médio, IS: índice de saponificação e EEAG%: ésteres etílicos de ácidos graxos, estão descritos neste trabalho. As letras A....K: correspondem aos hidrogênios mostrados nas Figuras 7 e 8.

A técnica de RMN de  $^1\text{H}$  permite obter o peso molecular médio (PM) das amostras, índice de iodo (II), índice de saponificação (IS), como também quantidade de ácidos graxos saturados (AGS), o total de ácidos graxos insaturados, o grau de insaturação (GI), conteúdo de

ácido linolênico (Ln), linoleico (L) e oleico (O), e a razão de hidrogênios olefínicos e alifáticos (Roa), que indica precisamente o estado de oxidação da amostra (CARNEIRO; REDA; BELESKI-CARNEIRO, 2005).

Os valores de AGS, GI, V, Ln, L, O, Roa, II, A<sub>H</sub> e T<sub>H</sub> foram determinados dos espectros de RMN de <sup>1</sup>H, de acordo com Carneiro; Reda e Beleski-Carneiro (2005).

PM e IS foram calculados segundo as equações VII e VIII, respectivamente, deduzidas para ésteres etílicos de ácidos graxos.

$$PM = 32 + 7,0 \times T + 6,0 \times V \quad (VII)$$

$$IS = - 0,6348 \times PM + 377,77 \quad (VIII)$$

Onde:

T = quantidade total de hidrogênios;

V = número de hidrogênios vinílicos.

A taxa de conversão de ésteres etílicos de ácidos graxos foi obtida pela Equação IX:

$$EEAG = \alpha / F \quad (IX)$$

Onde:

$\alpha$  = hidrogênios metilênicos do radical etoxila;

F = hidrogênios metilênicos  $\alpha$ -carboxílicos.

A taxa de conversão em ésteres etílicos de ácidos graxos (EEAG) foi de 94,5%, muito próximo ao valor de referência da ANP (96,5%), indicando que a RMN de <sup>1</sup>H é uma técnica valiosa para monitorar a formação do biocombustível.

### 5.4.3 Espectrometria de RMN de $^{13}\text{C}$

Os dados dos espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  (desacoplado e DEPT) do óleo de fritura, biocombustível bruto e puro são apresentados na Tabela 11.

A análise dos dados da Tabela 11 mostra que  $\delta$  173,5-173,0 ppm corresponde às carboxilas do triacilglicerol (TAG);  $\delta$  174,0 ppm corresponde às carboxilas do éster etílico de ácidos graxos (EEAG). Os deslocamentos químicos observados entre  $\delta$  132,0-127,0 ppm correspondem aos carbonos vinílicos (ligações duplas  $\text{C}=\text{C}$ ). Os metilenos do glicerol no TAG aparecem em  $\delta$  62,2 ppm, o metino do glicerol no TAG aparece em  $\delta$  69,0 ppm. No EEAG o metileno do grupo etoxila aparece em  $\delta$  60,2 ppm. Os demais sinais entre  $\delta$  70,3-63,5 ppm correspondem às absorções de monoacilglicerol (MAG), diacilglicerol (DAG) e glicerol livre. Os carbonos  $\alpha$ -carboxila aparecem em  $\delta$  34,5-34,0 ppm. Os carbonos  $\omega$ -3 mostram absorção entre  $\delta$  32,1-31,6 ppm. Os demais metilenos internos dos diversos ácidos graxos aparecem entre  $\delta$  30,0-29,2 ppm. Os metilenos alílicos aparecem entre  $\delta$  27,5-27,0 ppm. Os  $\beta$ -metilenos aparecem em  $\delta$  26,0-25,0 ppm. Os metilenos  $\omega$ -2 aparecem em  $\delta$  22,9-22,0 ppm. As metilas aparecem em  $\delta$  14,5-14,0 ppm.

Os dados de RMN de  $^{13}\text{C}$  mostram que o biocombustível bruto contém como impurezas TAG, DAG, MAG e glicerol livre. A destilação à pressão reduzida remove as impurezas isolando-se o produto puro com perfil compatível ao EEAG.

Os processos usuais de catálise ácida ou alcalina utilizados na síntese do biocombustível não fazem uso da destilação à pressão reduzida (para reduzir custos) e portanto é obtido um produto bruto que deve ser caracterizado de acordo com as normas da ANP.

O EEAG obtido na destilação à pressão reduzida é puro conforme o demonstra os espectros de RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ .

TABELA 11 – Parâmetros estruturais obtidos do espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  do óleo de fritura, biocombustível bruto e puro.

| Óleo de fritura<br>( $\delta$ ) | Biocombustível bruto<br>( $\delta$ ) | Biocombustível puro<br>( $\delta$ ) |
|---------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------------|
|                                 | 174,058                              | 174,090                             |
|                                 | 174,016                              | 174,066                             |
| <b>173,450</b>                  | <b>173,400</b>                       |                                     |
| <b>173,406</b>                  | <b>173,364</b>                       |                                     |
| <b>172,994</b>                  | <b>172,952</b>                       |                                     |
| 130,347                         | 130,267                              | 130,385                             |
| 130,141                         | 130,114                              | 130,229                             |
|                                 | 130,080                              | 130,175                             |
| 129,855                         | 129,847                              | 129,939                             |
| 128,214                         | 128,157                              | 128,229                             |
| 128,046                         | 128,031                              | 128,100                             |
| <b>69,026</b>                   | 69,018                               |                                     |
| <b>62,245</b>                   | 68,339                               |                                     |
|                                 | 62,222                               |                                     |
|                                 | <b>60,272</b>                        | <b>60,329</b>                       |
| 34,336                          | 34,484                               | 34,568                              |
| 34,172                          | 34,133                               |                                     |
| 32,092                          | 32,080                               | 32,126                              |
| 32,073                          | 32,060                               | 32,103                              |
| 31,684                          | 31,671                               | 31,726                              |
| 29,928                          | 29,912                               | 29,966                              |
| 29,867                          | 29,847                               | 29,886                              |
| 29,829                          | 29,828                               | 29,852                              |
| 29,783                          | 29,752                               | 29,791                              |
| 29,695                          | 29,733                               | 29,722                              |
| 29,646                          | 29,679                               | 29,661                              |
| 29,512                          | 29,614                               | 29,547                              |
| 29,489                          | 29,519                               | 29,520                              |
| 29,440                          | 29,496                               | 29,470                              |
| 29,341                          | 29,477                               | 29,363                              |
| 29,276                          | 29,420                               | 29,310                              |
| 29,241                          | 29,313                               |                                     |
| 29,203                          | 29,294                               | <b>27,398</b>                       |
| <b>27,353</b>                   | <b>27,336</b>                        | <b>27,360</b>                       |
| 25,780                          | 25,753                               | 25,819                              |
| 25,025                          | 25,100                               | 25,170                              |
| <b>24,994</b>                   | <b>24,860</b>                        |                                     |
| 22,857                          | 22,834                               | 22,888                              |
| 22,743                          | 22,723                               | 22,770                              |
| 14,287                          | 14,359                               | 14,443                              |
| 14,245                          | 14,236                               | 14,306                              |
|                                 | 14,191                               | 14,260                              |

### 5.5 Especificações do biocombustível

O Regulamento Técnico, integrante da Resolução ANP nº 7, de 19 de março de 2008, estabelece as especificações do biocombustível de origem nacional ou importada, a ser comercializado em território nacional adicionado na proporção prevista na legislação aplicável ao óleo diesel conforme a especificação em vigor, e em misturas específicas (autorizadas pela ANP).

A especificação do biocombustível, para certificação da qualidade do produto utilizado em motores, exige várias análises como: ponto de fulgor (°C), número de cetano, ponto de entupimento de filtro a frio (°C), corrosividade ao cobre, enxofre total, resíduo de carbono (%), etc. Visando utilizar novos métodos de análise para avaliação da conversão de resíduo de alimento em combustível realizou-se apenas análises físico-químicas e espectroscópicas do biocombustível puro obtido para comparação com as especificações da ANP (Tabela 12).

TABELA 12 – Análises físico-químicas e espectroscópicas do éster etílico de ácidos graxos (biocombustível puro)

| Determinações                         | Análise físico-química | Análise por RMN de $^1\text{H}$ | Especificações* |
|---------------------------------------|------------------------|---------------------------------|-----------------|
| Massa específica (kg/m <sup>3</sup> ) | 891,00                 | –                               | 850 a 900       |
| Teor de éster etílico(%)              | –                      | 94,50                           | Mín. 96,50      |
| Cinzas (%)                            | 0,02                   | –                               | Máx. 0,02       |
| Índice de acidez (mg KOH/g)           | 1,70                   | –                               | Máx. 0,50       |
| Índice de iodo (g/100 g)              | 91,00                  | 105,09                          | Anotar          |
| Índice de saponificação (mg KOH/g)    | 191,00                 | 190,22                          | –               |
| Estabilidade à oxidação à 110°C (h)   | 8,00                   | 8,00                            | Mín. 6          |

(\*): ANP (2008).

A análise dos dados da Tabela 12 mostra que o biocombustível obtido é de boa qualidade, apresentando teor de ésteres etílicos de ácidos graxos acima de 90%, sendo bem próximo do valor estipulado pela ANP.

A acidez elevada do biocombustível provém da matéria-prima deteriorada e catalisador ácido, utilizados na transesterificação, não sendo empregada neutralização como etapa do processo.

O produto é estável à oxidação, portanto pode-se utilizar óleo de fritura como matéria-prima para a produção de biocombustível.

### 5.6 Termoxidação do biocombustível puro

Logo após as sínteses do biocombustível verificou-se a estabilidade à oxidação do mesmo num experimento conduzido A 110°C durante 8 horas (ANP, 2008), removendo-se alíquotas nos intervalos 0; 1; 2; 3; 4; 5; 6; 7 e 8 h, para as análises físico-químicas e espectroscópicas.

#### 5.6.1 Análises físico-químicas do biocombustível puro na termoxidação

Os índices de acidez, saponificação, iodo e peróxidos foram determinados e são apresentados na Tabela 13 e Figuras 17, 18, 19 e 20.

TABELA 13 – Análises físico-químicas do biocombustível puro na termoxidação.

| Termoxidação<br>(h) | Índice de<br>acidez<br>(mg KOH/g) | Índice de<br>saponificação<br>(mg KOH/g) | Índice de<br>iodo<br>(g/100 g) | Índice de<br>peróxidos<br>(mmol/kg) |
|---------------------|-----------------------------------|------------------------------------------|--------------------------------|-------------------------------------|
| <b>0</b>            | <b>1,73</b>                       | <b>192,42</b>                            | <b>91,94</b>                   | <b>49,34</b>                        |
| 1                   | 1,72                              | 192,77                                   | 90,19                          | 26,88                               |
| 2                   | 1,73                              | 192,23                                   | 92,03                          | 15,06                               |
| 3                   | 1,64                              | 192,89                                   | 90,53                          | 11,45                               |
| 4                   | 1,66                              | 192,63                                   | 91,82                          | 3,81                                |
| 5                   | 1,66                              | 192,57                                   | 91,07                          | 3,77                                |
| 6                   | 1,66                              | 192,96                                   | 91,54                          | 1,93                                |
| 7                   | 1,64                              | 192,51                                   | 90,31                          | 1,90                                |
| 8                   | 1,64                              | 192,49                                   | 90,19                          | 1,83                                |

Os dados da Tabela 13 e Figuras 17 a 20 mostram que os índices de acidez, saponificação e iodo não sofreram variação significativa na termoxidação do biocombustível produzido de óleo de fritura, porém o índice de peróxido sofreu significativa redução de valor. Uma grande quantidade de ácidos graxos livres, se presentes na amostra, indica que o produto está em acelerado grau de deterioração. O biocombustível apresentou índice de acidez ligeiramente superior às especificações da ANP no início do experimento e não sofreu variação significativa durante a oxidação térmica, apresentando estabilidade.

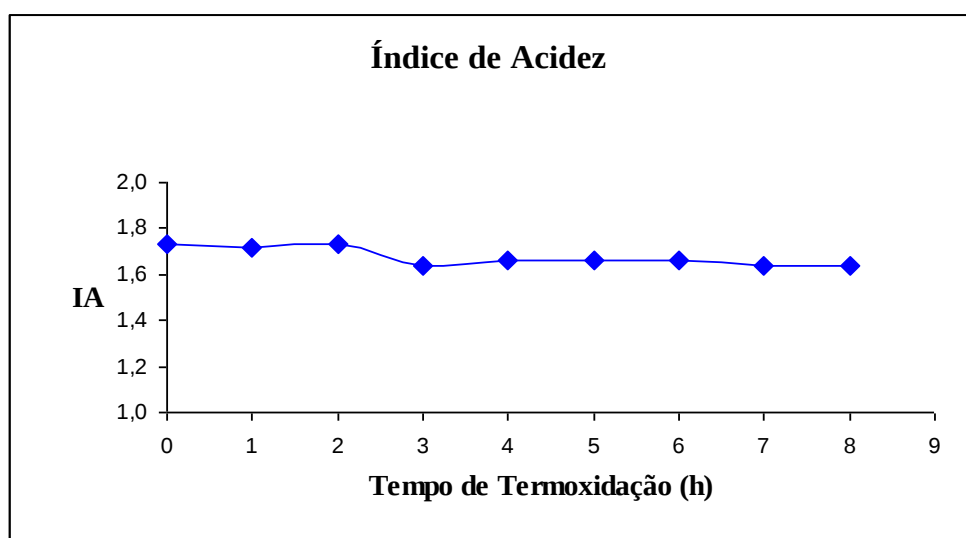


FIGURA 17 – Índice de acidez do biocombustível puro na termoxidação.

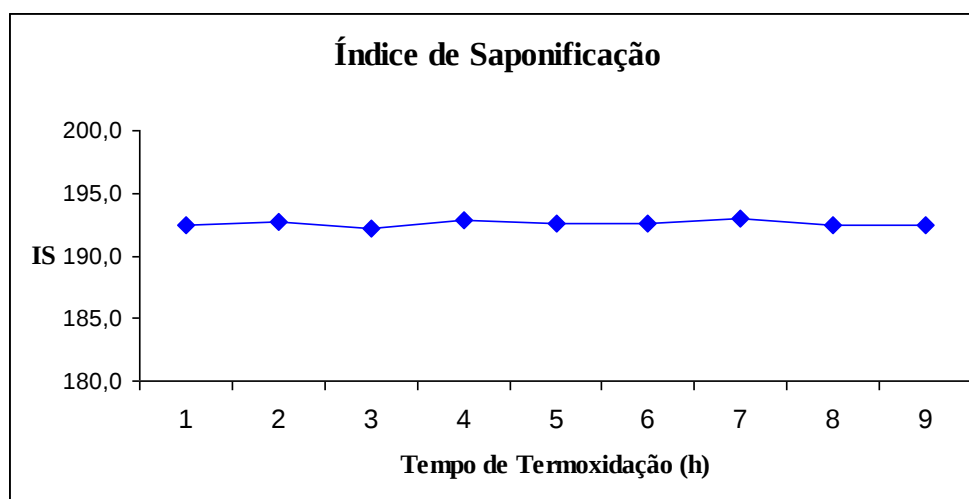


FIGURA 18 – Índice de saponificação do biocombustível puro na termoxidação.

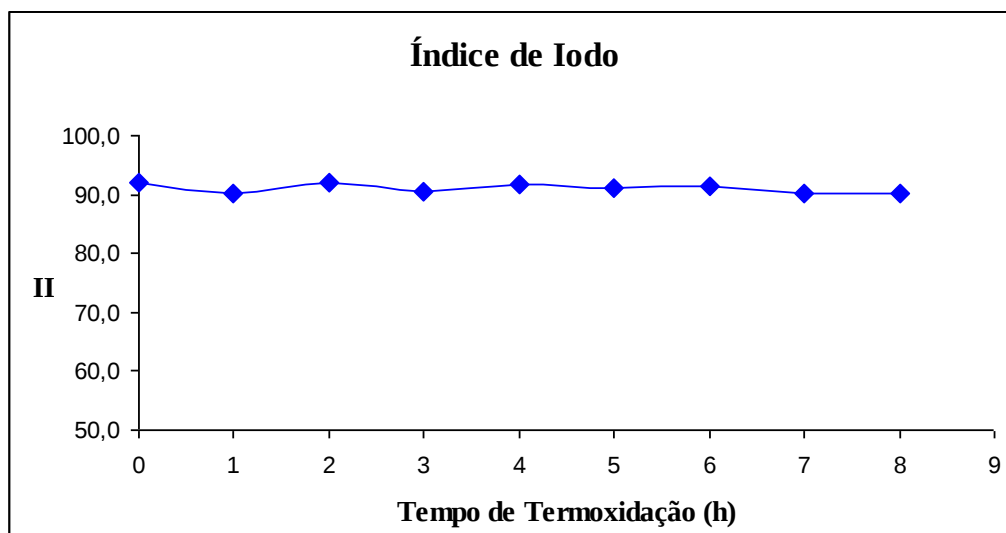


FIGURA 19 – Índice de iodo do biocombustível puro na termoxidação.

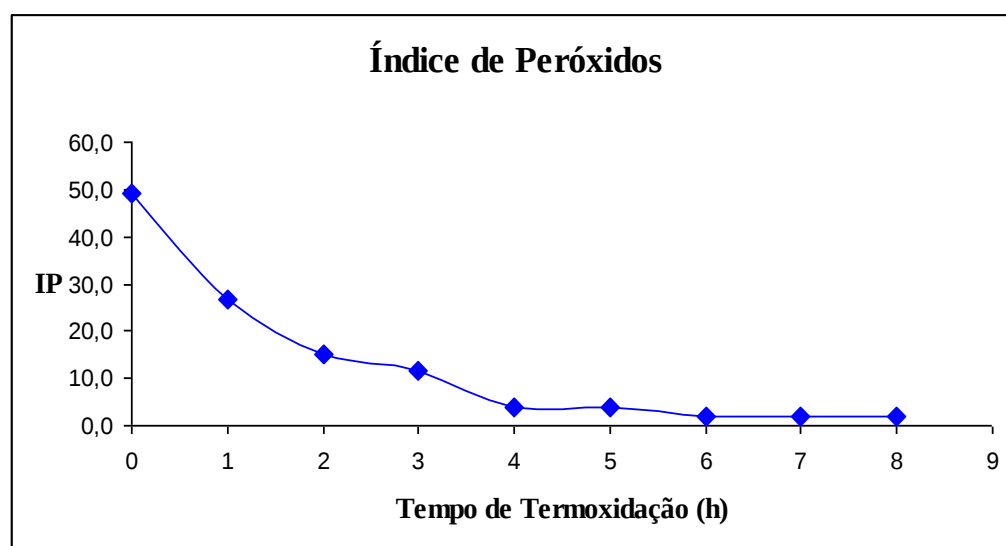


FIGURA 20 – Índice de peróxidos do biocombustível puro na termoxidação.

O índice de peróxidos não é considerado o melhor parâmetro analítico para ser utilizado na avaliação da termoxidação, sendo aplicável somente em estágios iniciais, uma vez que não quantifica produtos de oxidação secundária (SANIBAL; MANCINI-FILHO, 2002). A instabilidade dos peróxidos ao calor, sofrendo decomposição, resultou na diminuição do índice de peróxidos do biocombustível no decorrer do experimento.

## 5.6.2 Análises espectroscópicas do biocombustível puro na termoxidação

### 5.6.2.1 Espectroscopia de ultravioleta-visível

Os dados dos espectros de UV-Vis (200 a 320 nm) são apresentados na Tabela 14 e nas Figuras 21 e 22.

TABELA 14 – Dados de UV do biocombustível puro na termoxidação.

| Termoxidação<br>(h) | Absorbância<br>247 nm<br>(DC) | Absorbância<br>270 nm<br>(TC) | $A_{270}/A_{247}$ |
|---------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------|
| 0                   | 2,34                          | 1,92                          | 0,821             |
| 1                   | 2,15                          | 1,66                          | 0,772             |
| 2                   | 2,11                          | 1,76                          | 0,834             |
| 3                   | 2,09                          | 1,71                          | 0,818             |
| 4                   | 2,06                          | 1,72                          | 0,835             |
| 5                   | 1,99                          | 1,71                          | 0,859             |
| 6                   | 1,99                          | 1,72                          | 0,864             |
| 7                   | 1,96                          | 1,64                          | 0,837             |
| 8                   | 1,93                          | 1,64                          | 0,850             |

Os dienos conjugados (DC) absorvem na faixa de 220-234 nm. Os produtos secundários da oxidação apresentam um máximo de absorção em 272 nm. Esta diferença é particularmente interessante permitindo diferenciar estados de evolução oxidativa com base na relação  $A_{272}/A_{232}$ : quanto maior o valor da absorbância a 232 nm, mais elevado será o conteúdo em peróxidos, DC (produtos da oxidação primária), correspondendo, portanto, ao início do processo de oxidação. Quanto maior for o valor de absorbância em 272 nm, maior será o teor de TC, compostos carbonílicos, carboxílicos, etc, produtos secundários da oxidação (SILVA; BORGES; FERREIRA, 1999).

Os dados da Tabela 14 mostram que não houve variação significativa das absorbâncias em 247 e 270 nm, indicando que o biocombustível puro permaneceu estável durante todo o experimento.

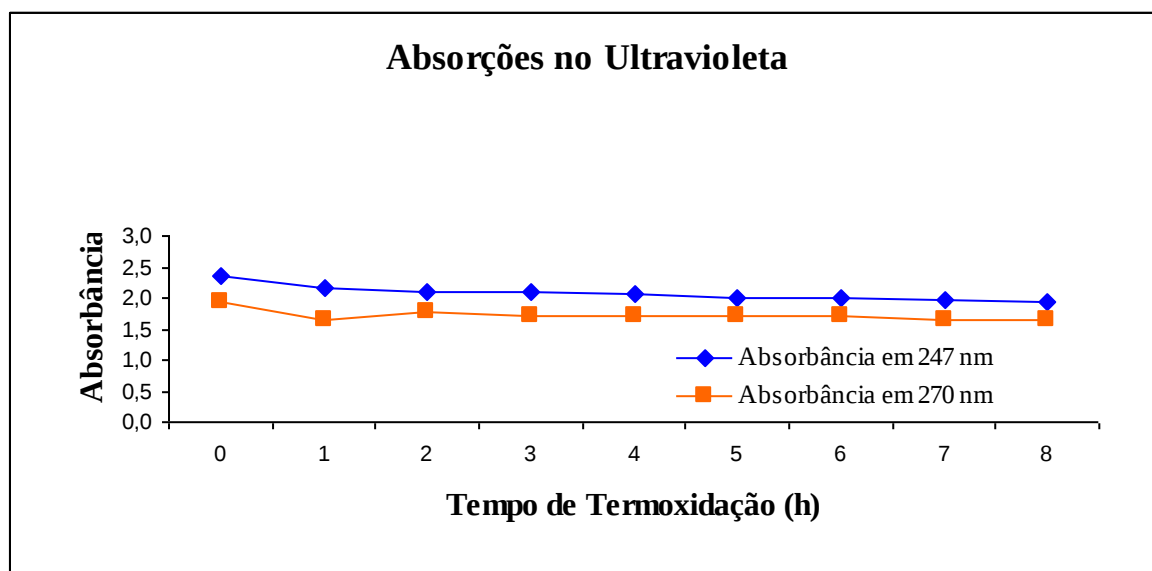


FIGURA 21 – Tempos de termoxidação e absorbâncias do biocombustível puro no UV.

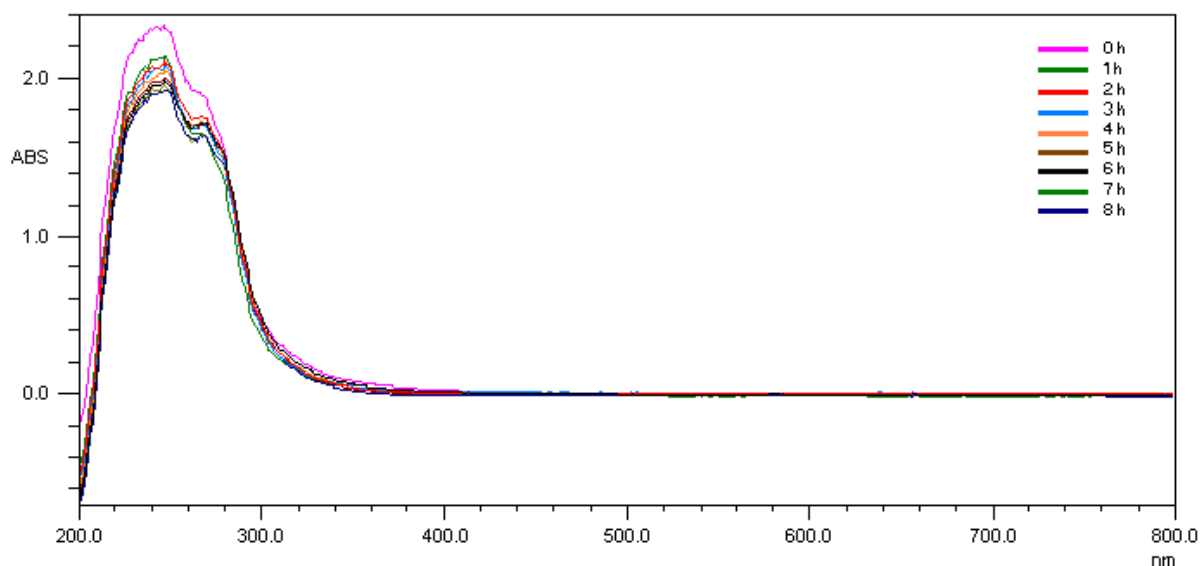


FIGURA 22– Espectro UV-Vis sobrepostos do biocombustível puro durante a termoxidação.

Os espectros de absorbância na região do ultravioleta do pool de biocombustíveis durante a termoxidação forneceram boa indicação da estabilidade do produto durante o

processo. A análise dos espectros UV-Vis sobrepostos, Tabela 12 e Figuras 21 e 22 mostram que não houve variação significativa na concentração de dienos conjugados (com banda deslocada em  $\lambda$  247 nm) e trienos conjugados (com banda deslocada em  $\lambda$  270 nm), provenientes da matéria-prima utilizada, indicando que o biocombustível é estável ao experimento de termoxidação em 110°C. Entretanto, absorbâncias maiores que 0,5 indicam deterioração do produto com valores elevados de peróxidos, o que é compreensível visto que a matéria-prima utilizada foi óleo de fritura deteriorado.

#### 5.6.2.2 Espectrometria de RMN de $^1\text{H}$ e $^{13}\text{C}$

Os espectros de RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  do biocombustível puro durante a termoxidação foram realizados e os dados são apresentados nas Tabelas 15 e 16.

A análise dos dados da Tabela 15 mostra que não houve variação significativa nos índices de iodo e saponificação, teor de hidrogênios vinílicos, no índice oxidativo Roa e na taxa de conversão em ésteres etílicos de ácidos graxos, indicando que o biocombustível permaneceu estável durante o tempo de experimento.

A Tabela 16 mostra deslocamentos químicos de  $^{13}\text{C}$  compatível com ésteres etílicos de ácidos graxos puros, embora também mostre a presença de ácidos graxos livres ( $\delta$  180,0-179,0 ppm), pois o pool para análise foi elaborado misturando-se frações líquidas contendo o éster etílico puro e outras frações contendo o ácido graxo. Ao elaborar o pool presumiu-se que as frações líquidas eram todas de ésteres etílicos de ácidos graxos. A RMN de  $^{13}\text{C}$  mostrou que havia ácidos graxos livres contaminando algumas frações líquidas.

Em aproximadamente  $\delta$  60 ppm observa-se o carbono alfa do éster etílico de ácidos graxos, que comprova a formação de biocombustível a partir da transesterificação de óleo de fritura.

TABELA 15 – Parâmetros estruturais obtidos dos espectros de RMN de  $^1\text{H}$  do pool de biocombustíveis puros na termoxidação

|                              | 0 h     | 1 h     | 2 h     | 3 h     | 4 h     | 5 h     | 6 h     | 7 h     | 8 h     |
|------------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| <b>K+J</b>                   | 5,800   | 5,600   | 5,830   | 5,800   | 5,790   | 5,790   | 5,770   | 5,820   | 5,510   |
| <b><math>\alpha</math></b>   | 3,920   | 3,640   | 3,920   | 3,950   | 3,940   | 3,940   | 3,940   | 3,960   | 3,610   |
| <b>G</b>                     | 2,150   | 1,990   | 2,110   | 2,110   | 2,130   | 2,130   | 2,150   | 2,100   | 1,910   |
| <b>F</b>                     | 5,780   | 5,800   | 5,750   | 5,810   | 5,800   | 5,790   | 5,820   | 5,780   | 5,780   |
| <b>E</b>                     | 7,960   | 8,180   | 8,020   | 7,940   | 7,980   | 7,950   | 7,940   | 7,960   | 8,310   |
| <b>D</b>                     | 5,790   | 7,020   | 5,760   | 5,690   | 5,870   | 5,750   | 5,890   | 5,720   | 6,360   |
| <b>C+ <math>\beta</math></b> | 59,680  | 58,780  | 59,860  | 59,710  | 59,710  | 59,850  | 59,660  | 59,880  | 58,790  |
| <b>A+B</b>                   | 8,920   | 8,990   | 8,750   | 8,990   | 8,780   | 8,800   | 8,830   | 8,780   | 9,730   |
| <b>B</b>                     | 0,000   | 0,000   | 0,000   | 0,000   | 0,000   | 0,000   | 0,000   | 0,000   | 0,885   |
| <b>A</b>                     | 8,920   | 8,990   | 8,750   | 8,990   | 8,780   | 8,800   | 8,830   | 8,780   | 8,845   |
| <b><math>\Sigma</math></b>   | 100,00  | 100,00  | 100,00  | 100,00  | 100,00  | 100,00  | 100,00  | 100,00  | 100,00  |
| <b>PM</b>                    | 287,471 | 286,486 | 288,783 | 286,048 | 286,569 | 286,978 | 285,694 | 287,367 | 287,336 |
| <b>II</b>                    | 93,637  | 92,871  | 93,545  | 92,853  | 93,455  | 93,254  | 93,419  | 92,906  | 92,687  |
| <b>IS</b>                    | 195,284 | 195,908 | 194,451 | 196,187 | 195,856 | 195,597 | 196,411 | 195,349 | 195,369 |
| <b>AGS</b>                   | 0,311   | 0,295   | 0,303   | 0,317   | 0,312   | 0,313   | 0,318   | 0,311   | 0,281   |
| <b>A<sub>H</sub></b>         | 0,168   | 0,159   | 0,166   | 0,169   | 0,168   | 0,169   | 0,169   | 0,168   | 0,154   |
| <b>T<sub>H</sub></b>         | 594,059 | 628,272 | 603,015 | 591,133 | 597,015 | 592,593 | 591,133 | 594,059 | 650,407 |
| <b>V</b>                     | 2,121   | 2,097   | 2,129   | 2,093   | 2,110   | 2,109   | 2,103   | 2,104   | 2,099   |
| <b>Roa</b>                   | 0,687   | 0,676   | 0,699   | 0,676   | 0,697   | 0,694   | 0,693   | 0,692   | 0,623   |
| <b>GI</b>                    | 0,689   | 0,705   | 0,697   | 0,683   | 0,688   | 0,687   | 0,682   | 0,689   | 0,719   |
| <b>Ln</b>                    | 0,000   | 0,000   | 0,000   | 0,000   | 0,000   | 0,000   | 0,000   | 0,000   | 0,091   |
| <b>L</b>                     | 0,372   | 0,343   | 0,367   | 0,363   | 0,367   | 0,368   | 0,369   | 0,363   | 0,149   |
| <b>O</b>                     | 0,317   | 0,362   | 0,330   | 0,320   | 0,321   | 0,319   | 0,313   | 0,325   | 0,479   |
| <b>EEAG%</b>                 | 0,678   | 0,628   | 0,682   | 0,680   | 0,679   | 0,680   | 0,677   | 0,685   | 0,625   |

Os parâmetros estruturais foram obtidos dos espectros integrados de RMN de  $^1\text{H}$  e calculados conforme descrito por CARNEIRO, REDA e BELESKI-CARNEIRO (2005). II: índice de iodo; AGS: ácidos graxos saturados; A<sub>H</sub>: área total de hidrogênios; T<sub>H</sub>: quantidade total de hidrogênios; V: hidrogênios vinílicos (olefínicos); Roa: razão entre hidrogênios olefínicos e alifáticos; GI: grau de insaturação; Ln: concentração de ácido linolênico; L: linoleico; O: oleico. Os cálculos para PM: peso molecular médio, IS: índice de saponificação e EEAG%: ésteres etílicos de ácidos graxos, estão descritos neste trabalho. As letras A....K: correspondem aos hidrogênios mostrados nas Figuras 7 e 8.

TABELA 16– Parâmetros estruturais obtidos dos espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  do pool de biocombustíveis puros na termoxidação.

| 0 h            | 1h             | 2 h            | 3 h            | 4 h            | 5 h            | 6 h            | 7 h            | 8 h            |
|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| 179,778        | 179,736        | 179,729        | 179,736        | 179,778        | 179,778        | 179,774        | 179,736        | 179,694        |
| <b>174,112</b> | <b>174,123</b> | <b>174,081</b> | <b>174,077</b> | <b>174,115</b> | <b>174,123</b> | <b>174,112</b> | <b>174,115</b> | <b>174,035</b> |
|                |                |                |                |                |                |                | <b>174,073</b> |                |
| 130,340        | 130,351        | 130,313        | 130,309        | 130,355        | 130,645        | 130,351        | 130,313        | 130,271        |
| 130,187        | 130,195        | 130,156        | 130,156        | 130,198        | 130,362        | 130,195        | 130,156        | 130,118        |
| 130,137        | 130,149        | 130,118        |                | 130,149        | 130,206        | 130,149        | 130,118        | 130,088        |
| 129,905        | 129,912        | 129,882        | 129,882        | 129,912        | 129,920        | 129,912        | 129,882        | 129,851        |
| 128,199        | 128,432        | 128,191        | 128,184        | 128,206        | 128,210        | 128,206        | 128,187        | 128,168        |
| 128,073        | 128,206        | 128,061        | 128,058        | 128,081        | 128,084        | 128,081        | 128,061        | 128,042        |
|                | 128,081        |                |                |                |                |                |                |                |
| <b>60,341</b>  | <b>60,349</b>  | <b>60,322</b>  | <b>60,318</b>  | <b>60,345</b>  | <b>60,349</b>  | <b>60,341</b>  | <b>60,314</b>  | <b>60,284</b>  |
| 34,538         | 34,545         | 34,519         | 34,515         | 34,549         | 34,553         | 34,545         | 34,519         | 34,495         |
| 34,191         | 34,191         | 34,187         | 34,183         | 34,191         | 34,198         | 34,191         | 34,183         | 34,178         |
| 32,721         | 32,111         | 32,099         | 32,096         | 32,111         | 32,115         | 32,111         | 32,096         | 32,091         |
| 32,107         | 32,092         | 32,080         | 32,077         | 32,092         | 32,096         | 32,092         | 32,077         | 32,072         |
| 32,088         |                |                |                |                |                |                |                |                |
| 31,703         | 31,706         | 31,691         | 31,691         | 31,706         | 31,714         | 31,706         | 31,691         | 31,679         |
| 29,944         | 29,947         | 29,932         | 29,928         | 29,947         | 29,955         | 29,947         | 29,932         | 29,924         |
| 29,860         | 29,776         | 29,848         | 29,844         | 29,863         | 29,867         | 29,863         | 29,893         | 29,859         |
| 29,772         | 29,711         | 29,757         | 29,753         | 29,776         | 29,779         | 29,776         | 29,848         | 29,836         |
| 29,707         | 29,646         | 29,699         | 29,695         | 29,711         | 29,715         | 29,711         | 29,757         | 29,759         |
| 29,642         | 29,627         | 29,631         | 29,631         | 29,646         | 29,650         | 29,646         | 29,695         | 29,744         |
| 29,623         | 29,550         |                | 29,613         | 29,550         | 29,554         | 29,550         | 29,631         | 29,687         |
| 29,547         | 29,531         | 29,539         | 29,535         | 29,531         | 29,535         | 29,531         | 29,535         | 29,626.        |
| 29,528         | 29,505         |                | 29,512         | 29,508         | 29,512         | 29,505         | 29,516         | 29,531         |
| 29,501         | 29,451         | 29,516         | 29,489         | 29,451         | 29,455         | 29,451         | 29,493         | 29,508         |
| 29,447         | 29,348         | 29,493         | 29,432         | 29,348         | 29,352         | 29,348         | 29,432         | 29,485         |
| 29,344         | 29,291         | 29,436         | 29,329         | 29,291         | 29,295         | 29,291         | 29,329         | 29,428         |
| 29,283         |                | 29,333         | 29,272         |                |                |                | 29,276         | 29,321         |
|                |                | 29,272         |                |                |                |                |                | 29,263         |
|                |                | 29,085         |                |                |                |                |                |                |
| 27,372         | 27,375         | 27,360         | 27,356         | 27,375         | 27,383         | 27,375         | 27,356         | 27,344         |
| 27,333         | 27,337         | 27,318         | 27,314         | 27,337         | 27,341         | 27,337         | 27,318         | 27,306         |
|                |                | 27,238         |                |                |                |                | 27,234         |                |
| 25,792         | 25,799         | 25,780         | 25,777         | 25,799         | 25,803         | 25,799         | 25,777         | 25,768         |
| 25,139         | 25,147         | 25,128         | 25,124         | 25,147         | 25,151         | 25,147         | 25,124         | 25,112         |
| 24,857         | 24,861         | 24,865         | 24,845         | 24,861         | 24,865         | 24,861         | 24,845         | 24,837         |
| 22,865         | 22,869         | 22,854         | 22,854         | 22,869         | 22,876         | 22,869         | 22,854         | 22,845         |
| 22,751         | 22,754         | 22,739         | 22,739         | 22,754         | 22,762         | 22,754         | 22,739         | 22,731         |
| 14,405         | 14,413         | 14,386         | 14,382         | 14,413         | 14,420         | 14,413         | 14,386         | 14,366         |
| 14,279         | 14,287         | 14,260         | 14,256         | 14,287         | 14,291         | 14,283         | 14,260         | 14,240         |
| 14,233         | 14,241         | 14,214         | 14,214         | 14,241         | 14,249         | 14,241         | 14,214         | 14,198         |

## 5.7 Análise de correlações do biocombustível na termoxidação

### 5.7.1 Correlação entre índice de iodo determinado pelo método de Wijs e por RMN de $^1\text{H}$

Observa-se na Tabela 17 e Figura 23 que as determinações do índice de iodo pelo Método de Wijs e por RMN de  $^1\text{H}$  são semelhantes e não apresentam diferenças significativas ( $< 3,0\%$ ).

TABELA 17 - Índice de iodo determinado pelo método de Wijs e por RMN de  $^1\text{H}$  do pool de biocombustíveis puros durante a termoxidação.

| Termoxidação<br>(h) | Método de Wijs | RMN de $^1\text{H}$ |
|---------------------|----------------|---------------------|
| 0                   | 91,94          | 93,64               |
| 1                   | 90,19          | 92,87               |
| 2                   | 92,03          | 93,54               |
| 3                   | 90,53          | 92,85               |
| 4                   | 91,82          | 93,45               |
| 5                   | 91,07          | 93,25               |
| 6                   | 91,54          | 93,42               |
| 7                   | 90,31          | 92,91               |
| 8                   | 90,19          | 92,69               |

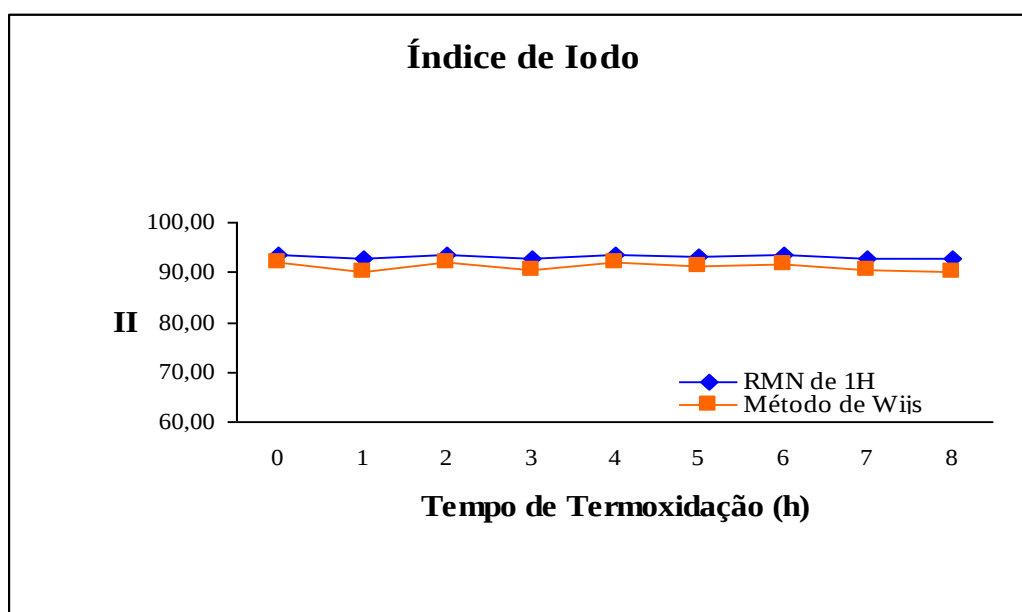


FIGURA 23 – Índice de iodo obtido pelo método de Wijs e por RMN de  $^1\text{H}$ .

Obteve-se ótima correlação linear (Figura 24) entre os dois métodos, que explica 95,10% da variação dos dados, confirmando que o índice de iodo por RMN de  $^1\text{H}$  pode ser utilizado.

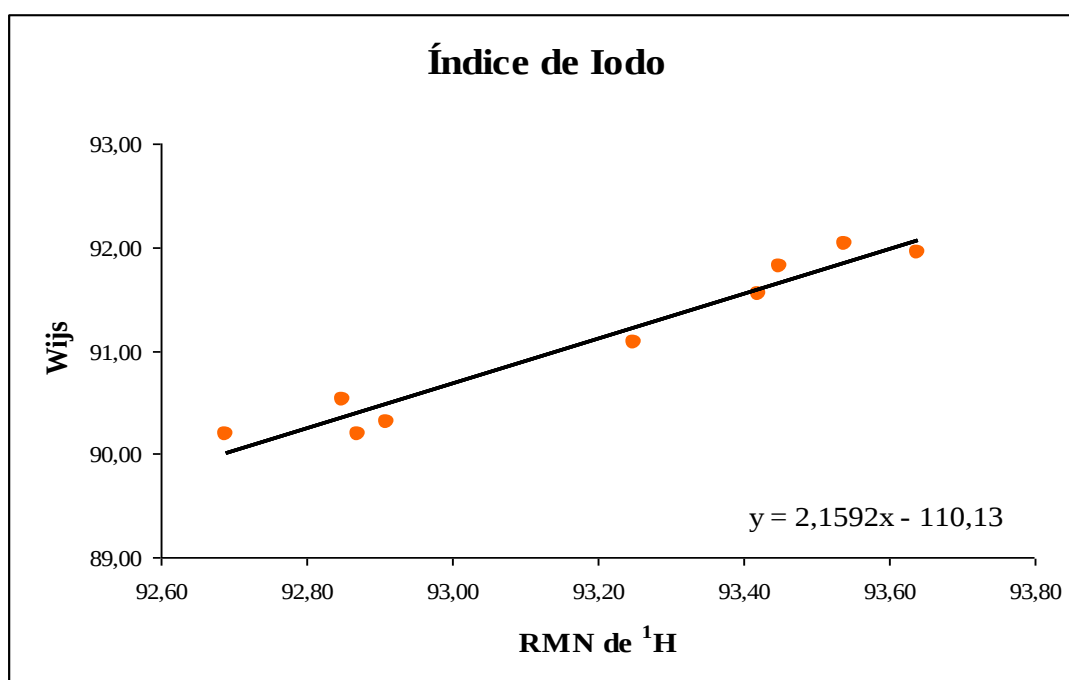


FIGURA 24 – Regressão linear entre índice de iodo determinado pelo método de Wijs e por RMN de  $^1\text{H}$  para o pool de biocombustíveis puros durante a termoxidação ( $r^2 = 0,951$ ;  $r = 0,975$ ;  $n = 9$ ).

#### 5.7.2 Correlação entre índice de saponificação determinado por volumetria e por RMN de $^1\text{H}$

Observa-se na Tabela 18 e Figura 25 que as determinações do índice de saponificação obtido por volumetria e por RMN de  $^1\text{H}$  apresentam resultados semelhantes e não apresentam diferença significativa ( $< 2,0\%$ ).

TABELA 18 - Índice de saponificação determinado por volumetria e por RMN de  $^1\text{H}$  do pool de biocombustíveis puros durante a termoxidação.

| Termoxidação (h) | Volumetria | RMN de $^1\text{H}$ |
|------------------|------------|---------------------|
| 0                | 192,42     | 195,28              |
| 1                | 192,77     | 195,91              |
| 2                | 192,23     | 194,45              |
| 3                | 192,89     | 196,19              |
| 4                | 192,63     | 195,86              |
| 5                | 192,57     | 195,60              |
| 6                | 192,96     | 196,41              |
| 7                | 192,51     | 195,35              |
| 8                | 192,49     | 195,37              |

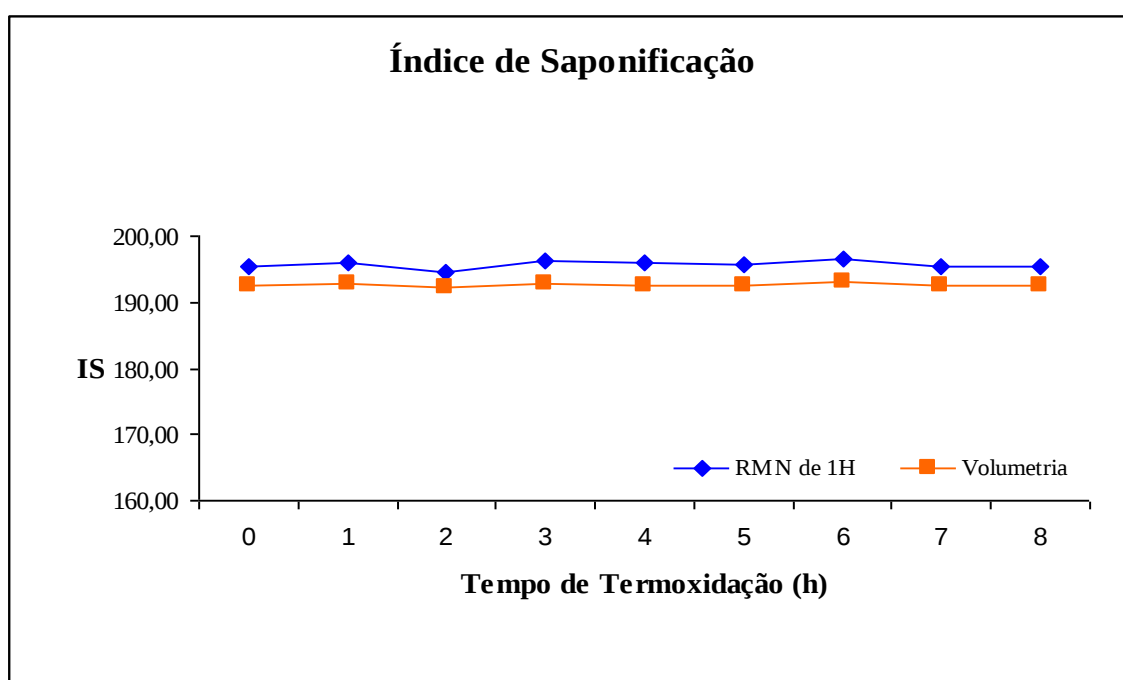


FIGURA 25 - Índice de saponificação obtido por volumetria e por RMN de  $^1\text{H}$ .

É possível observar na Figura 26 que o modelo de regressão linear explica 94,66% da variação dos dados, indicando que o índice de saponificação determinado por RMN de  $^1\text{H}$  pode ser utilizado no controle de qualidade dos biocombustíveis.

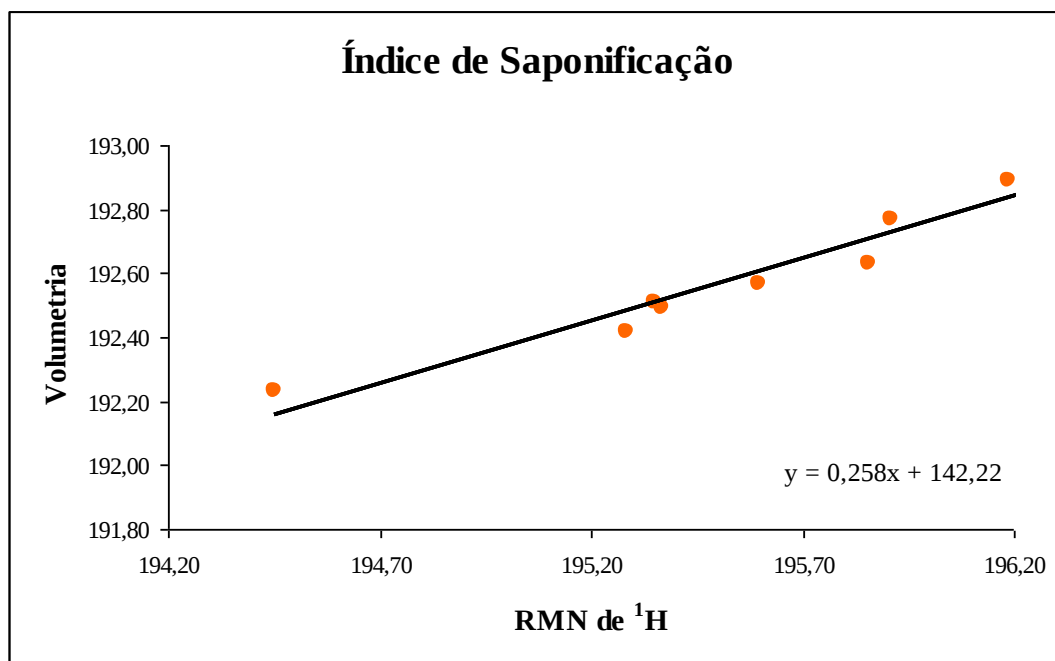


FIGURA 26 – Regressão linear entre índice de saponificação determinado por volumetria e por RMN de  $^1\text{H}$  para o pool de biocombustíveis puros durante a termoxidação ( $r^2 = 0,9466$ ;  $r = 0,973$ ;  $n = 9$ ).

### 5.7.3 Correlação entre índice de saponificação determinado por volumetria e peso molecular médio determinado por RMN de $^1\text{H}$

O índice de saponificação é inversamente proporcional ao peso molecular médio dos ácidos graxos presentes no triacilglicerol. Quanto menor o peso molecular do ácido graxo, maior será o índice de saponificação (MORETTO e FETT, 1998). Igualmente, os ésteres etílicos de ácidos graxos possuem peso molecular médio inversamente proporcional ao índice de saponificação, como mostram os dados da Tabela 19 e a Figura 27.

TABELA 19 - Índice de saponificação (IS) determinado por volumetria e peso molecular médio (PM) determinado por RMN de  $^1\text{H}$  do pool de biocombustíveis puros durante a termoxidação.

| Termoxidação<br>(h) | PM     | IS     |
|---------------------|--------|--------|
| 0                   | 287,47 | 192,42 |
| 1                   | 286,49 | 192,77 |
| 2                   | 288,78 | 192,23 |
| 3                   | 286,05 | 192,89 |
| 4                   | 286,57 | 192,63 |
| 5                   | 286,98 | 192,57 |
| 6                   | 285,69 | 192,96 |
| 7                   | 287,37 | 192,51 |
| 8                   | 287,34 | 192,49 |

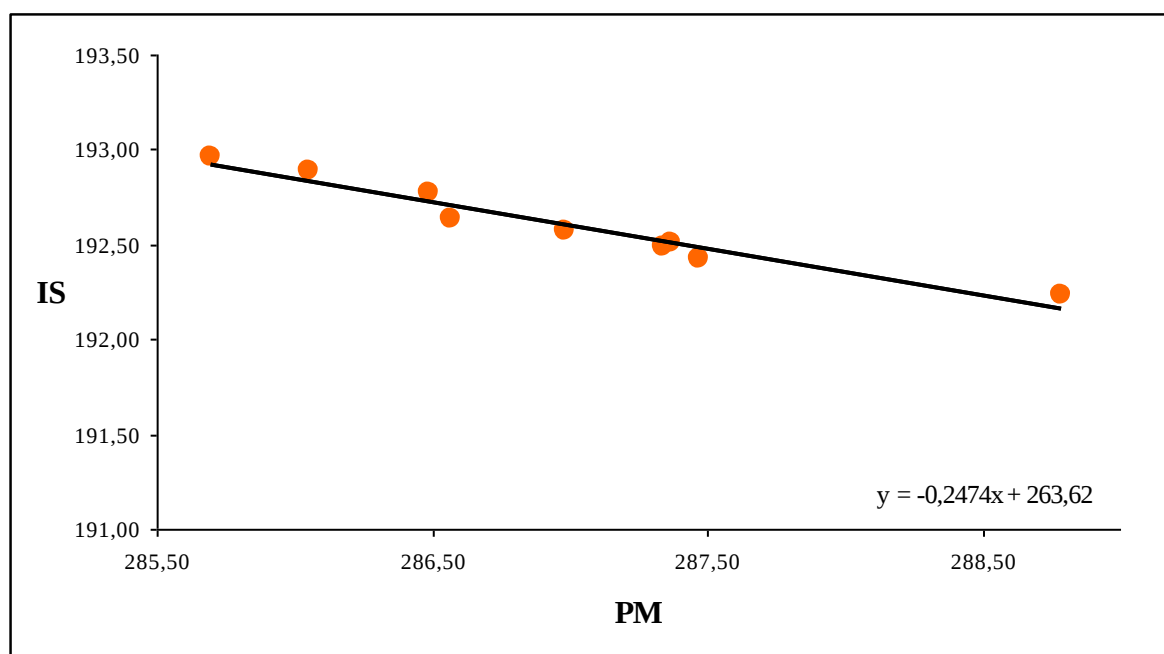


FIGURA 27 – Regressão linear entre índice de saponificação determinado por volumetria e peso molecular médio determinado por RMN de  $^1\text{H}$  para o pool de biocombustíveis puros durante a termoxidação ( $r^2 = 0,9466$ ;  $r = 0,973$ ;  $n = 9$ ).

O modelo de regressão linear explica 94,66% da correlação, indicando que o índice de saponificação pode ser determinado a partir do peso molecular médio.

#### 5.7.4 Correlação entre absorbâncias no UV-Vis e o índice de peróxido determinado por volumetria.

A relação entre índice de peróxidos e absorbância em 247 nm foi investigada na termoxidação e é apresentada na Figura 28 e Tabela 20.

Ocorre um decréscimo nos índices de peróxidos obtidos durante o processo de termoxidação isto ocorre por causa da instabilidade dos peróxidos durante aquecimento, os níveis iniciais de peróxidos são altos devido matéria-prima deteriorada pelo aquecimento durante o processo de fritura. Isto também pode ser observado na absorção em 247 nm no ultravioleta, que indica formação de dienos conjugados com banda deslocada.

TABELA 20 – Índice de peróxidos determinado por volumetria e absorbâncias no espectro UV-Vis do pool de biocombustíveis puros durante a termoxidação.

| Termoxidação<br>(h) | IP    | A <sub>247</sub> |
|---------------------|-------|------------------|
| 0                   | 49,34 | 2,34             |
| 1                   | 26,88 | 2,15             |
| 2                   | 15,06 | 2,11             |
| 3                   | 11,45 | 2,09             |
| 4                   | 3,81  | 2,06             |
| 5                   | 3,77  | 1,99             |
| 6                   | 1,93  | 1,99             |
| 7                   | 1,90  | 1,96             |
| 8                   | 1,83  | 1,93             |

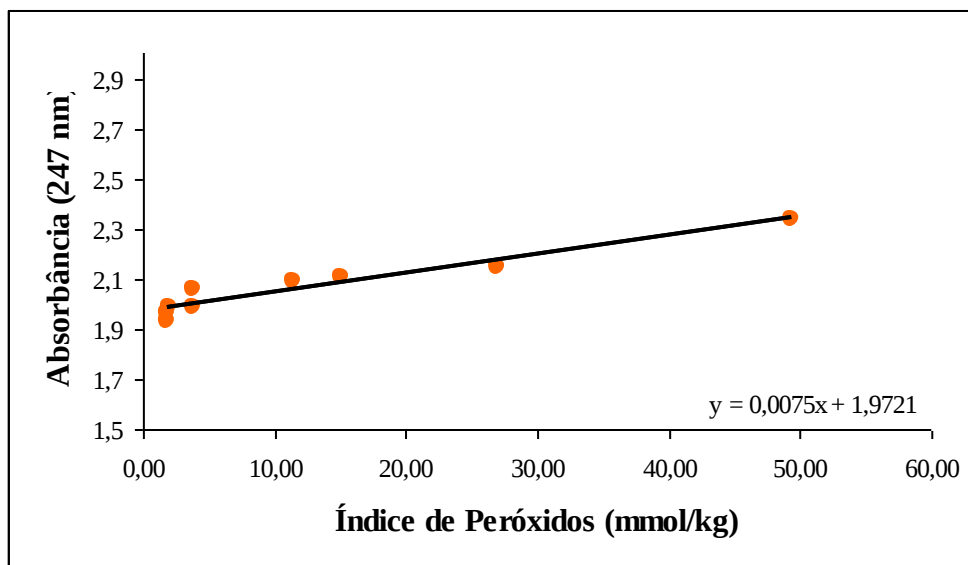


FIGURA 28 – Regressão linear entre índice de peróxidos e absorbância em 247 nm para o pool de biocombustíveis durante a termoxidação ( $r^2 = 0,9232$ ;  $r = 0,9610$ ;  $n = 9$ ).

Conforme se pode verificar, foi obtida boa correlação entre o índice de peróxidos determinado por volumetria e absorbâncias em 247 nm. O modelo explica 92,32% da variação dos dados, indicando que a espectroscopia de UV pode ser utilizada no controle de qualidade de biocombustíveis.

## 6. CONCLUSÕES

- Foi possível obter biocombustível (éster etílico de ácido graxo) a partir do reaproveitamento de óleo de soja utilizado em processo de fritura por imersão, utilizando-se o método de transesterificação etanólica ácida.
- Os estudos mostram que o melhor rendimento do biocombustível (94,5%) foi obtido nas seguintes condições: 100 mL de óleo de fritura, 37 mL de etanol, temperatura de 75°C, tempo de reação de 60 minutos e 2 mL do catalisador ácido sulfúrico concentrado.
- A taxa de conversão em ésteres etílicos de ácidos graxos (EEAG) ficou muito próxima ao valor de referência da ANP (96,5%), indicando que a RMN de  $^1\text{H}$  é uma técnica valiosa para monitorar a formação do biocombustível.
- A espectrometria de RMN de  $^1\text{H}$  também permitiu determinar o perfil de ácidos graxos do biocombustível em quaisquer tempos de reação, assim como diversos indicadores de sua qualidade como o grau de insaturação, peso molecular médio dos ésteres etílicos, índices de iodo e saponificação, e teor de ácidos graxos saturados, comprovando a eficácia da técnica que apresenta vantagens como rapidez e precisão da análise.
- Boas correlações foram obtidas entre análises volumétricas e espectroscópicas, sendo satisfatórios os coeficientes de determinação ( $r^2$ ) das regressões lineares, visto explicação dos modelos maiores que 90%, indicando que os dois métodos podem ser utilizados no controle de qualidade do biocombustível.
- A espectrometria de RMN de  $^{13}\text{C}$  contribuiu para discriminar os componentes presentes no biocombustível bruto e destilado, indicando a presença dos ésteres etílicos, monoacil, diacil, triacilglicerol e ácidos graxos livres.
- A espectroscopia de UV-Vis foi eficiente no estudo da estabilidade à oxidação do biocombustível, podendo ser usada como análise de rotina, com vantagens sobre

determinação de peróxidos devido à precisão dos resultados, rapidez e facilidade de execução. A espectroscopia de UV-Vis indicou que o biocombustível se manteve estável à termoxidação, pois não houve variação significativa da absorbância em 247 nm.

- A espectrometria de RMN de  $^1\text{H}$  mostrou que não houve variação significativa nos índices de iodo e saponificação, teor de hidrogênios vinílicos, e na taxa de conversão em ésteres etílicos de ácidos graxos na termoxidação, indicando que o biocombustível permaneceu estável durante o tempo do experimento.
- As técnicas volumétricas de determinação dos índices de acidez, saponificação e iodo não mostraram variação significativa durante a termoxidação do biocombustível, indicando que o biocombustível produzido é de boa qualidade.
- A produção e a qualidade do biocombustível podem ser eficientemente monitoradas por técnicas espectroscópicas como RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  e UV-Vis.

## REFERÊNCIAS

ABIOVE. Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais. **Desmistificando o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel**. A visão da indústria brasileira de óleos vegetais, 2009. Disponível em:< [HTTP://www.abiove.com.br/palestras/abiove\\_relatorio\\_biodiesel\\_ago09\\_br.pdf](http://www.abiove.com.br/palestras/abiove_relatorio_biodiesel_ago09_br.pdf).> Acesso em: 20 setembro 2009.

ADHVARYU, A.; PERVEZ, J. M.; SINGH, I. D.; TYAGI, O. S. Spectroscopic studies of oxidative degradation of base oils. **Energy & Fuels**, v. 12, n. 6, p. 1369-1374, out. 1998.

AGARWAL, A. K. Biofuels (alcohols and biodiesel) applications as fuels for internal combustion engines. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 33, n. 6, p. 233-271, out. 2007.

AL-WIDYAN, M. I.; AL-SHYOUKH, A. O. Experimental evaluation of the transesterification of waste palm oil into biodiesel. **Bioresource Technology**, v. 85, n. 3, p. 253-256, jun. 2002.

ANP. Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução nº 7, de 19 de março de 2008. Disponível em: <[http://www.anp.gov.br/doc/legislacao/P255\\_2003.pdf](http://www.anp.gov.br/doc/legislacao/P255_2003.pdf)> Acesso em: 15 maio 2009.

ANS, V. G.; MATTOS, E. de S.; JORGE, N. Avaliação da qualidade dos óleos de fritura usados em restaurantes, lanchonetes e similares. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 19, n. 3, p. 413-419, set./dez. 1999.

ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC nº 270, de 22 de setembro de 2005. Disponível em: <<http://e-legis.anvisa.gov.br/leisref/public/showAct.php?id=18829&word>>. Acesso em: 15 maio 2009.

AOAC. Association of Official Analytical Chemists. **Official Methods of Analysis of the AOAC International**. 16. ed. Arlington, AOAC, 1995.

AOCS. American Oil Chemist's Society. **Official Methods and Recommended Practices**. 4. ed. Champaign. 1990.

ARAÚJO, J. M. A. **Química de Alimentos**: teoria e prática. 2. ed. Viçosa: UFV, 1999. 416 p.

BARROS, A. A. C.; WUST, E.; MEIER, H. F. Estudo da viabilidade técnico-científica da produção de biodiesel a partir de resíduos gordurosos. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 13, n. 3, jul./ago. 2008.

BARROS NETO, B. de; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. 2. ed. Campinas: Editora da Unicamp, 2002, 401 p.

BOURNAY, L.; CASANAVE, D.; DELFORT, B.; HILLION, G.; CHODORGE, J. A. New heterogeneous process for biodiesel production: A way to improve the quality and the value of the crude glycerin produced by biodiesel plants. **Catalysis Today**. v. 106, n. 1-4, p. 190-192, Oct. 2005.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia, Empresa de Pesquisa Energética, **Plano Decenal de Expansão de Energia 2008/2017**, 2008. Disponível em: <http://www.epe.gov.br/PDEE/Forms/EPEEstudo.aspx>. Acesso em: 25 setembro 2009.

CANDEIRA, R. A.; FREITAS, J. C. O; CONCEIÇÃO, M. M.; SILVA, F. C.; SANTOS, I. M. G; SOUZA, A.G. **Análise Comparativa do Biodiesel Derivado do Óleo de Soja obtido com Diferentes Álcoois**. Disponível em: <[www.biodiesel.gov.br/docs/congressso2006/Armazenamento/AnaliseComparativa2.pdf](http://www.biodiesel.gov.br/docs/congressso2006/Armazenamento/AnaliseComparativa2.pdf)>. Acesso em: 05 abr. 2009.

CARNEIRO, P. I. B.; REDA, S. Y.; BELESKI-CARNEIRO, E. B.  $^1\text{H}$  RMN Characterization of seed oils from rangpur lime (*Citrus limonia*) and "sicilian"lemon (*Citrus limon*). **Annals of Magnetic Resonance**, v. 4, n. 3, p. 64-68, 2005.

CARRARETTO, C.; MACOR, A.; MIRANDOLA, A.; STOPPATO, A.; TONON, S. Biodiesel as alternative fuel: experimental analysis and energetic evaluations. **Energy**, v. 29, n. 12-15, p. 2195–2211, out./dez. 2004.

CELLA, R. C. F.; REGITANO-D'ARCE, M.A.B.; SPOTO, M. H. G. Comportamento do óleo de soja refinado utilizado em fritura por imersão com alimentos de origem vegetal. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 22, n. 2, p. 111-116, mai./ago. 2002.

COSTA NETO, P. R. **Estudos preliminares sobre alterações e purificação do óleo de soja usado em frituras múltiplas**. 1993, 114 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Química) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 1993.

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

CVENGROS, J.; CVENGROSOVA, Z. Used frying oils and fats and their utilization in the production of methyl esters of higher fatty acids. **Biomass and Bioenergy**, v. 27, n. 2, p. 173-181, abr. 2004.

DAMY, P. C.; JORGE, N. A Determinações físico-químicas do óleo de soja e da gordura vegetal hidrogenada durante o processo de fritura descontínua. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 6, n. 2, p. 251-257, jul./dez. 2003.

DEL RÉ, P. V.; JORGE, N. Comportamento de óleos vegetais em frituras descontínuas de produtos pré-fritos congelados. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 26, n. 1, p. 56-63, jan./mar. 2006.

DEMIRBAS, A. Progress and recent trends in biofuels. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 33, n. 1, p. 1-18, fev. 2007.

DIAS, G. L. da S. Um desafio novo: o biodiesel. **Estudos Avançados**, v. 21, n. 59, p. 179-183, jan./abr. 2007.

DIAS, J. M.; ALVIM-FERRAZ, M. C. M.; ALMEIDA, M. F. Mixtures of vegetable oils and animal fat for biodiesel production: influence on product composition and quality. **Energy & Fuels**, v. 22, n. 6, p. 3889-3893, Oct., 2008.

DOBARGANES, M. C.; PÉREZ-CAMINO, M. C.; MÁRQUEZ-RIZ, G. Determinación de compuestos polares en aceites y grasas de fritura. **Grasas y Aceites**, v. 1, p. 35-38, 1989.

FARIA, E. A. de; LELES, M. I. G.; IONASHIRO, M.; ZUPPA, T. de O.; ANTONIOSI FILHO, N. R. Estudo da Estabilidade Térmica de Óleos e Gorduras Vegetais por TG/DTG e DTA. **Eclética Química**, v. 27, p. 111-119, 2002.

FENNEMA, O.R. **Química de los alimentos**. 2. ed. Zaragoza: Acríbia, 2000. 1258 p.

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

\_\_\_\_\_. Oxidative stability of biodiesel from soybean oil fatty acid ethyl esters. **Scientia Agricola**, v. 62, n. 3, p. 291-295, maio/jun. 2005b.

FRANKEL, E. N.; HUANG, S. Improving the oxidative stability of polyunsaturated vegetable oils by blending with high oleic sunflower oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 71, p. 255-9, 1994.

FREEDMAN, B.; PRYDE, E. H.; MOUNTS, T. L. Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 61, n. 10, p. 1638-1643, Oct. 1984.

FRITSCH, C.W. Measurements of frying fat deterioration: a brief review. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 5, n. 3, p. 272-274, Mar. 1981.

GLAZER, A. N. Phycoerythrin fluorescence-based assay for reactive oxygen species. **Methods in Enzymology**, v. 186, p. 161-168, 1990.

GONÇALVES FILHO, L. C.; MICKE, G. A. Development and validation of a fast method for determination of free glycerol in biodiesel by capillary electrophoresis. **Journal of Chromatography A**, v. 1154, p. 477-480, 2007.

GUILÉN, M. D.; RUIZ, A. High resolution  $^1\text{H}$  nuclear magnetic resonance in the study of edible oils and fats, **Trends in Food Science & Technology**, v. 12, n. 9, p. 328-338, Sept. 2001.

HOLANDA, A. **Biodiesel e Inclusão Social** - Cadernos de Altos Estudos. Brasília: Câmara dos Deputados, 2004. 200 p.

JORGE, N.; SOARES, B. B. P.; LUNARDI, V. M.; MALACRIDA, C. R. Alterações físico-químicas dos óleos de girassol, milho e soja em frituras. **Química Nova**, v. 28, n. 6, p. 947-951, 2005.

JORGE, N.; JANIERI, C. Avaliação do óleo de soja submetido ao processo de fritura de alimentos diversos. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 29, n. 5, p. 1001-1007, set./out. 2005.

JOSEPH-NATHAN, P. **Resonancia Magnetica Nuclear de Hidrogenio-1 y de Carbono-13**. México: Eva V. Chesneau Editora, 1982. 163 p.

KESZLER, A.; KRISKA, T.; NÉMETH, A. Mechanism of volatile compound production during storage of sunflower oil. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 48, n. 12, p. 5981-5985, 2000.

KUCEK, C. T. **Otimização da transesterificação etílica do óleo de soja em meio alcalino**. 2004, 107 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2004. Disponível em: <<http://www.quimica.ufpr.br/~cpgquim/pgq/dissert/M02203.pdf>>. Acesso em: 18 maio 2009.

LEE, K. T.; FOGLIA, T. A.; CHANG K. S. Production of alkyl ester as biodiesel from fractionated lard and restaurant grease. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 79, n. 2, p. 191-195, 2002.

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

LOPES, W. A.; FASCIO, M. Esquema para interpretação de espectros de substâncias orgânicas na região do infravermelho. **Química Nova**, v. 27, n. 4, p. 670-673, 2004.

MACHADO, E. R.; GARCÍA, M. del C. D.; ABRANTES, S. de M. P. Alterações dos óleos de palma e de soja em fritura descontínua de batatas. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 28, n. 4, p. 786-792, out./dez. 2008.

MALACRIDA, C. R.; JORGE, N. Alterações do óleo de soja e da mistura azeite de dendê-óleo de soja em frituras descontínuas de batatas chips. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 6, n. 2, p. 245-249, jul./dez. 2003.

MARCHETTI, J. M.; ERRAZU, A. F. Esterification of free fatty acids using sulfuric acid as catalyst in the presence of triglycerides. **Biomass and Bioenergy**, v. 32, n. 9, p. 892-895, sept. 2008.

MARCHETTI, J. M.; MIGUEL, V. U.; ERRAZU, A. F. Possible methods for biodiesel production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 11, n. 6, p. 1300-1311, ago. 2007.

McKENNDRY, P.. Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. **Bioresources Technology**, v. 83, p. 37-46, 2002.

MENG, X.; CHEN, G.; WANG, Y. Biodiesel production from waste cooking oil via alkali catalyst and its engine test. **Fuel Processing Technology**, v. 89, n. 9, p. 851-857, Sept. 2008.

MOGHARBEL, A. D. I. **Alterações no óleo de soja e na gordura vegetal hidrogenada em processo de fritura**. 2002, 75 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2002.

MORETTO, E.; FETT, R. **Tecnologia de Óleos e Gorduras Vegetais na Indústria de Alimentos**. São Paulo: Varela, 1998. 150 p.

NAE. Núcleo de Assuntos Estratégicos da Presidência da República. **Cadernos NAE**. Biocombustíveis. v. 2. jul. 2004. Disponível em: <[http://www.biodiesel.gov.br/docs/Cadernos\\_NAE\\_v.2.pdf](http://www.biodiesel.gov.br/docs/Cadernos_NAE_v.2.pdf)> . Acesso em: 13 abr. 2009.

NASS, L. L.; PEREIRA, P. A. A.; ELLIS, D. Biofuels in Brazil: an overview. **Crop Science**. v. 47, p. 2228-2237, Nov./Dec. 2007.

NAWAR, W. W. Lipids. In: FENNEMA, O. R. **Food Chemistry**, 3. ed. New York: Marcel Dekker, 1996. cap 5. p. 225-319.

NGO, H. L.; ZAFIROPOULOS, N. A.; FOGLIA, T. A.; SAMULSKI, E. T.; LIN, W. Efficient two-step synthesis of biodiesel from greases. **Energy & Fuels**, v. 22, n. 1, p. 626-634, Nov. 2008.

OIL WORLD. Supply, Demand and Prices from 1976 through 2020. Hamburg, Germany, 1999.

OLIVEIRA, F. C. C.; BRANDÃO, C. R. R.; RAMALHO, H. F.; COSTA, L. A. F. da; SUAREZ, P. A. Z.; RUBIM, J. C. Adulteration of diesel/biodiesel blends by vegetable oil as determined by Fourier transform (FT) near infrared spectroscopy and FT-Raman spectroscopy. **Analytica Chimica Acta**, v. 587, n. 2, p. 194-199, Mar. 2007.

PARENTE, E. J. de S. **Biodiesel: uma aventura tecnológica num país engraçado**. Fortaleza: Unigráfica, 2003. 66 p.

PARENTE JÚNIOR, E.; CASTELO BRANCO, P. de T. Análise comparativa entre etanol e metanol visando sua utilização como coadjuvante químico na produção do biodiesel. In: HOLANDA, A. **Biodiesel e inclusão social** - Cadernos de Altos Estudos. Brasília: Câmara dos Deputados, 2004. 200 p. Videoconferência 8.3. p. 83-88.

PINTO, A. C.; GUARNIERO, L. N.; REZENDE, M. J. C.; RIBEIRO, N. M.; TORRES, E. A.; LOPES, W. A.; PEREIRA, P. A. de P.; ANDRADE, J. B. de. Biodiesel: an overview. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 16, n. 6b, p. 1313-1330, nov./dez. 2005.

RAMADHAS, A. S.; MURALEEDHARAN, C.; JAYARAJ, S. Performance and emission evaluation of a diesel engine fueled with methyl esters of rubber seed oil. **Renewable Energy**, v. 30, n. 19, p. 1789-1800, jan. 2005.

REDA, S. Y. **Estudo comparativo de óleos vegetais submetidos a estresse térmico**. 2004, 125 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2004.

REDA, S. Y.; CARNEIRO, P. I. B. Parâmetros físico-químicos do óleo de milho in natura e sob aquecimento calculado pelo programa Proteus RMN <sup>1</sup>H. **Publicatio UEPG – Ciências Exatas e da Terra, Ciências Agrárias e Engenharias**. v. 12, n. 2, p. 31-36, ago. 2006.

\_\_\_\_\_. A ressonância magnética nuclear de carbono-13 na análise de óleos vegetais termoxidados. **Analytica**, n. 31, p. 44-51, out./nov. 2007.

\_\_\_\_\_. Estudo da termo-oxidação de óleos vegetais por espectroscopia no ultravioleta-visível. **Ciência Agrônômica**, v. 40, n. 1, p. 48-53, jan./mar. 2009.

SÁ FILHO, H. L. de; ROTENBERG, B.; ALBUQUERQUE, S. F. de; MENDONÇA, M. C. G. de; MEDEIROS, P. R. da S. Referências históricas sobre uso de óleos vegetais como combustíveis. In: HOLANDA, A. **Biodiesel e inclusão social** - Cadernos de Altos Estudos. Brasília: Câmara dos Deputados, 2004. 200 p. cap. 9. p. 171-189.

SAAD, E. B. **Etanolise do óleo de milho empregando catalisadores alcalinos e enzimáticos**. 2005, 99 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005. Disponível em: < <http://www.quimica.ufpr.br/~cpgquim/pgq/dissert/M03205.pdf>>. Acesso em: 18 maio 2009.

SABESP. Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo. **Programa de uso racional da água**, 2008. Disponível em: <<http://www.sabesp.com.br/>>. Acessado em: 15 setembro 2009.

SANIBAL, E. A.; MANCINI-FILHO, J. Alterações físicas, químicas e nutricionais de óleos submetidos ao processo de fritura. **Food Ingredient South American**, v. 18, p. 64-71, 2002.

SANLI, H.; CANAKCI, M. Effects of Different Alcohol and Catalyst Usage on Biodiesel - Production from Different Vegetable Oils. **Energy & Fuels**, v. 22, n. 4, p. 2713-2719, jun. 2008.

SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; VARGAS, R. M. Transesterification of vegetable oils: a review. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 9, n. 1, p. 199-210, May./Jun. 1998.

SEBRAE. Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresas. **Cartilha Sebrae - Biodiesel**. 2007. Disponível em: <[http://www.biodiesel.gov.br/docs/Cartilha\\_Sebrae.pdf](http://www.biodiesel.gov.br/docs/Cartilha_Sebrae.pdf)>. Acesso em: 13 jun. 2009.

SIKORSKI, Z. E. **Chemical and Functional Properties of Food Components**. 2. ed. New York: CRC Press, 2002. 367 p.

SILVA, C. L. M. da. **Obtenção de ésteres etílicos a partir da transesterificação do óleo de andiroba com etanol**. 2005, 64 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005. Disponível em: <<http://www.biq.iqm.unicamp.br/arquivos/teses/vtls000376024.pdf>>. Acesso em: 19 jun. 2009.

SILVA, F. A. M.; BORGES, M. F. M.; FERREIRA, M. A. Métodos para avaliação do grau de oxidação lipídica e da capacidade antioxidante. **Química Nova**, v. 22, n. 1, p. 94-103, 1999.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2006. 490 p.

SOLDI, R. A. **Síntese e caracterização de catalisadores poliméricos ácidos, a partir da reciclagem química de poliestireno, e avaliação na síntese de biodiesel em fase heterogênea**. 2006, 109 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do

Paraná, Curitiba, 2006. Disponível em: <<http://www.quimica.ufpr.br/~cpgquim/pgq/dissert/M041010.pdf>>. Acesso em: 18 maio 2009.

SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B. **Química Orgânica**. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2001, v. 1, 645 p.

SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B. **Química Orgânica**. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002, v. 2, 474 p.

STEVENSON, S. G.; VAISEY-GENSER, M.; ESKIN, N. A. M. Quality control in the use of deep frying oils. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 61, p. 1102-1108, 1984.

SUAREZ, P.A.Z.; MENEGHETTI, S.M.P. 70º Aniversário do biodiesel em 2007: evolução histórica e situação atual no Brasil. **Química Nova**, v. 30, n. 8, p. 2068-2071, 2007.

TEIXEIRA, L. C. **Produção de biodiesel**. Informe agropecuário EPAMIG: Produção de oleaginosas para o biodiesel. Belo Horizonte, v. 26, n. 229, p. 79-86, 2005.

TEÓFILO, R. F.; FERREIRA, M. M. C. Quimiometria II: planilhas eletrônicas para cálculos de planejamentos experimentais, um tutorial. **Química Nova**, v. 29, n. 2, p. 338-350, 2006.

TYAGI, V. K.; VASISHTHA, A. K. Changes in the characteristics and composition of oils during deep-fat frying. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.73, n.4, p. 499-506, 1996.

VIGLI, G.; PHILIPPIDIS, A.; SPYROS, A.; DAIS, P. Classification of Edible Oils by Employing  $^{31}\text{P}$  and  $^1\text{H}$  NMR Spectroscopy in Combination with Multivariate Statistical Analysis. A Proposal for the Detection of Seed Oil Adulteration in Virgin Olive Oils. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 57, n. 19, p. 5715-5722, 2003.

ZAGONEL, G. F.; PERALTA-ZAMORA, P. G.; RAMOS, L. P. Estudo de otimização da reação de transesterificação etílica do óleo de soja degomado. **Ciência e Engenharia**, v. 12, n. 1, p. 35-42, 2003.