



UFRR

UNIVERSIDADE FEDERAL DE RORAIMA
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

LUCIANA ARAÚJO XAVIER

**INFLUÊNCIA DO PERFIL EM ÁCIDOS GRAXOS NAS PROPRIEDADES DE
BODIESEIS DE ÓLEOS USADOS DE FRITURA E DE SUAS BLENDS COM
BODIESEL DE *Attalea maripa***

Boa Vista, RR
2013

LUCIANA ARAÚJO XAVIER

Influência do Perfil em Ácidos Graxos nas Propriedades de Biodieseis de Óleos Usados de Fritura e de suas Blendas com Biodiesel de *Attalea maripa*.

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade Federal de Roraima, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química. Área de concentração: Produtos Naturais.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Antonio M. A. da Costa
Co-orientadora: Prof^a Dr^a Adriana Flach

Boa Vista, RR
2013

Dados Internacionais de Catalogação na publicação (CIP)
Biblioteca Central da Universidade Federal de Roraima

X3i Xavier, Luciana Araújo.

Influência do perfil em ácidos graxos nas propriedades de biodieseis de óleos usados de frituras e de suas blendas com biodiesel de *Attalea maripa* / Luciana Araújo Xavier. – Boa Vista, 2013.

117f. : il

Orientador: Prof. Dr.: Luiz Antonio M. A. da Costa.

Co-orientadora: Prof^ª. Dra.: Adriana Flach.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Roraima, Programa de Pós-Graduação em Química.

1 – Biodiesel de inajá. 2 – Blendas de biodiesel. 3 – Ácidos graxos. 4 – Óleos de fritura. I – Título. II – Costa, Luiz Antonio Mendonça Alves da (orientador). III – Flach, Adriana (co-orientadora).

CDU – 54:662.63

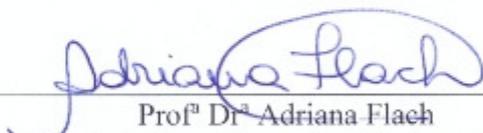
LUCIANA ARAÚJO XAVIER

INFLUÊNCIA DO PERFIL EM ÁCIDOS GRAXOS NAS PROPRIEDADES DE
BIODIESEIS DE ÓLEOS USADOS DE FRITURA E DE SUAS BLENIDAS COM
BIODIESEL DE *Attalea maripa*.

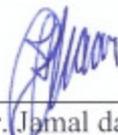
Dissertação apresentada como pré-requisito para
conclusão do Curso de Mestrado do Programa de
Pós-Graduação em Química da Universidade
Federal de Roraima. Área de concentração:
Produtos Naturais. Defendida em 16 de Dezembro
de 2013 e avaliada pela seguinte banca



Prof. Dr. Luiz Antonio M. A. da Costa
Orientador/Curso de Química- UFRR



Prof.ª Dr.ª Adriana Flaeh
Co-orientadora/ Curso de Química- UFRR



Prof. Dr. Jamal da Silva Char
Curso de Química- UFAM

AGRADECIMENTOS

Á Deus pela vida que me proporciona.

Ao prof. Dr. Luiz Antonio pela orientação, dedicação, disponibilidade e pelos seus conhecimentos profissionais e de vida compartilhados.

À prof. Dr. Adriana Flach pela co-orientação e as inúmeras sugestões e contribuições nas reuniões de grupo.

Aos colegas de laboratório, Mauro, Maria Clarisnete, Marcia, Iolanda e Edineide pela convivência agradável.

À amiga Sueli Caetano, pelo companheirismo nesta caminhada, com a qual pude contar em todos os momentos de dúvidas, aprendizados e alegrias.

Aos colaboradores Prof. Dr. Jamal da Silva Chaar e Prof. Dr. José Roberto Zamian pelas análises físico-químicas dos biodieseis.

RESUMO

Extensos estudos sobre o biodiesel comprovam suas inúmeras vantagens, entretanto os diferentes tipos de biodieseis obtidos por diferentes matérias-primas podem resultar em desvantagens e pode produzir um biodiesel inadequado para o uso. Assim, o objetivo deste estudo é avaliar biodieseis produzidos de diferentes óleos usados de frituras (OUF), que são uma escolha econômica, devido seu baixo custo, bem como avaliar os efeitos de blendas de biodiesel de óleo de fritura/inajá sobre as propriedades do biodiesel. O óleo de inajá é uma fonte promissora para a produção de biodiesel, pois a amêndoa apresenta um elevado percentual de óleo. Os biodieseis metílicos foram produzidos por transesterificação usando catalisador alcalino, seu perfil em ácidos graxos, teores de glicerina livre, mono-, di- e triglicerídeos foram analisados por cromatográfica a gás equipada com detector por ionização por chama (CG-DIC). Todas as propriedades dos biodieseis foram determinadas de acordo com os métodos padrões da ANP. Foram coletados onze diferentes óleos usados de fritura, os resultados por CG-DIC apresentaram pequena variação nos seus perfis em ácidos graxos. Dez OUF apresentaram como componentes majoritários, o linoleato de metila e oleato de metila, respectivamente. Apenas um OUF apresentou como majoritários o oleato de metila e palmitato de metila. Apesar da similaridade no perfil em ácidos graxos dos OUF, há uma grande variação nas propriedades dos seus biodieseis, que não puderam ser em sua totalidade justificadas pela composição em ácidos graxos. Este fato sugere que os componentes derivados da degradação térmica, podem influenciar nas propriedades do biodiesel. Entretanto a estabilidade a oxidação pode ser correlacionada com o perfil em ácidos graxos, assim somente a amostra com superior conteúdo de saturados, apresentou uma superior estabilidade oxidativa. As blendas de biodiesel de óleo de fritura/inajá apresentaram diferentes perfis de ácidos graxos. O biodiesel de inajá apresenta como majoritários, o laureato de metila e miristato de metila respectivamente. Assim, as blendas resultaram em uma redução de ésteres insaturados e no aumento de ésteres de cadeia curta saturados. Apenas as propriedades do biodiesel da blenda de 50% v/v dos dois biodieseis, foram analisadas. Esta blenda apresentou melhores resultados para as propriedades do biodiesel em comparação ao biodiesel de óleo de inajá puro, uma maior estabilidade oxidativa e menor índice de acidez em relação ao biodiesel de OUF, entretanto apresentou baixo ponto de fulgor. Este estudo mostrou que presença de compostos de degradação térmica nos óleos de fritura pode afetar as propriedades do biodiesel. Entretanto os óleos de fritura coletados em Boa vista apresentaram uma boa qualidade, resultando em um biodiesel dentro do limite estabelecido pela ANP. O biodiesel do óleo de inajá apresentou várias propriedades fora do estabelecido pela ANP, tornando-se inviável seu uso como biodiesel. As blendas dos dois biodieseis são promissoras, quanto à correção das propriedades do biodiesel em relação aos biodieseis puros.

Palavras-chave: Biodiesel de inajá. Blendas de biodiesel. Óleos de frituras.

ABSTRACT

Extensive studies about the biodiesel show their several advantages, however the different types of biodiesels obtained by different raw materials can result in disadvantages and can produce a biodiesel unviable for the use. Thus, the aim of this study is to evaluate biodiesels produced from different used frying oils (UFOs), that are an economical choice, due to their low costs, as well as evaluating the effects of blends of used frying oil biodiesel and inajá oil biodiesel in the properties of biodiesel. The oil from inajá is a promising source for biodiesel production, because it displays a high percentage of oil. The methyl biodiesels were produced by transesterification using alkaline catalyst, their fatty acid profile, free glycerine content and mono-, di- and triglycerides content were analyzed by gas chromatography with flame ionization detector (GC-FID). All the properties of the biodiesels were determined following standard methods in accordance with the ANP Standard. We collected eleven different used frying oils, the GC-FID results displayed small variation in their fatty acid profile. Ten UFOs showed as major components, the methyl linoleate and methyl oleate, respectively. Only one UFO displayed as major components, the methyl oleate and methyl palmitate. Despite similarity in fatty acid profile of the UFOs, there is a large variation in their properties of the biodiesels, which could not be justified in its entirety by the fatty acid composition. This suggests that components derived from thermal degradation, can influence on the properties of the biodiesel. However the oxidation stability can be correlated with the fatty acid profile, thus only the sample with high content of saturated, displayed a higher oxidative stability. The blends of used frying oil biodiesel and inajá oil biodiesel displayed different fatty acid profile. The inajá oil biodiesel showed as major components, the methyl laurate and methyl myristate respectively. Thus, the blends resulted in a reduction of unsaturated esters and higher esters of short chain saturated. Only the properties of the blend of biodiesel with 50% v/v of the two biodiesels were analyzed. This blend displayed best results for the properties of biodiesel in compared to pure inajá oil biodiesel, a higher oxidative stability and smaller acid number than the pure UFO biodiesel, however displayed a low flash point. This study showed that the presence of thermal degradation compounds in the used frying oils can affect the properties of biodiesel. However, the frying oils collected in Boa Vista displayed a good quality, resulting in a biodiesel within the limit established by the ANP. The inajá oil biodiesel displayed several properties outside the limit set by the ANP, becoming unviable their use as biodiesel. The blends of the two biodiesels are promising for the correction of the properties of the biodiesel in relation to pure biodiesels.

Keywords: Biodiesel from inajá. Biodiesel blends. Frying oils

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Exemplos de compostos lipídicos.....	20
Figura 2 -	Ácidos graxos naturais. A) Cadeia saturada; B) Cadeia mono-insaturada; C) Cadeia poli-insaturada; D) Cadeia substituída; e E) Cadeia com anel de três carbonos.....	21
Figura 3 -	Triglicerídeos. A) Simples; B) misto.....	22
Figura 4 -	Esquema representativo da reação de transesterificação.....	23
Figura 5 -	Esquema representativo da reação de saponificação.....	24
Figura 6 -	Perfil nacional das matérias-primas utilizadas para a produção de biodiesel.....	25
Figura 7 -	Modificações físico-químicas nos óleos usados de fritura. A) Formação de espuma durante o processo de fritura; B) Escurecimento.....	27
Figura 8 -	Esquema representativo da oxidação térmica de um triglicerídeo poli-insaturado.....	28
Figura 9 -	Esquema da reação de hidrólise.....	30
Figura 10 -	<i>Attalea maripa</i> (Aubl.) Mart. A) Palmeira; B) Cachos; C) Mesocarpo e epicarpo; D) Amêndoa.....	32
Figura 11 -	Éster do ácido graxo ricinoléico (óleo da mamona). A) Intramolecular; B) Intermolecular.....	37
Figura 12 -	Preparo dos frutos para extração. A) fruto do inajá maduro; B) Mesocarpo e epicarpo; C) Pirênios.....	42
Figura 13 -	Processo para extração do óleo da amêndoa de inajá.....	42
Figura 14 -	Biorreator/Fermentador TECBIO com capacidade de 4L.....	43
Figura 15 -	Sistema de transesterificação realizado em escala de bancada.....	44
Figura 16 -	Separação do biodiesel/glicerina por decantação.....	44
Figura 17 -	Sistema reacional usado para síntese de ésteres metílicos a partir do método Ce 2-66.....	46
Figura 18 -	Cromatógrafo a gás equipado com detector de ionização por chama.....	47
Figura 19 -	Óleos usados de fritura coletados em Boa Vista.....	52
Figura 20 -	Percentual em ácido graxo das amostras de OUF em relação ao óleo de soja comercial.....	55
Figura 21 -	Cromatogramas de ésteres metílicos obtidos para as amostras A (óleo obtido de frituras de batatas) e B (óleo obtido em pastelaria).....	56

Figura 22 - Óleo obtido de frituras de batatas (Amostra: A), apresenta duas fases.....	57
Figura 23 - Comparação do perfil de ácidos graxos majoritários dos óleos de palma e OUF da amostra A e da gordura parcialmente hidrogenada de soja.....	58
Figura 24 - Placa cromatográfica representativa para as reações de transesterificação.....	59
Figura 25 - Lavagem do biodiesel. A) Com a formação de sabão; B) Sem a formação de sabão.....	60
Figura 26 - Correlação de massa específica com o percentual de ésteres de ácidos graxos insaturados.....	62
Figura 27 - Dímero do ácido graxo linoléico que pode ser produzido na etapa de terminação da oxidação lipídica.....	63
Figura 28 - Ácidos graxos presentes nos óleos usados de fritura. A) Ácidos graxos na configuração Z. B) Ácidos graxos na configuração E.....	65
Figura 29 - Representação de alguns compostos voláteis que podem ser encontrados nos óleos usados de fritura.....	67
Figura 30 - Anti-oxidantes naturais que podem ser encontrados em diversos óleos vegetais.....	68
Figura 31 - Posições alílicas e bís-alílicas suscetíveis a reação de oxidação.....	69
Figura 32 - Coleta dos cachos dos frutos do inajá e de frutos espalhados pelo solo.....	72
Figura 33 - Separação dos frutos do inajá do cacho para armazenamento.....	73
Figura 34 - Biodiesel e glicerina obtido da transesterificação por catálise básica. A) biodiesel (camada superior) e glicerina (camada inferior) obtido do óleo de inajá. B) biodiesel (camada superior) e glicerina (camada inferior) obtido do óleo de fritura.....	75
Figura 35 - Perfis cromatográficos obtidos para o biodiesel do óleo da amêndoa de inajá (BOAI) e biodiesel do óleo usado de fritura (BOUF) por CG-DIC.....	77
Figura 36 - Cromatograma obtido do BOAI para obtenção do teor de ésteres (método EN14103).....	78
Figura 37 - Teor de ésteres das misturas do BOAI e BOUF em 5 proporções.....	79
Figura 38 - Cromatogramas do BOAI, BOUF e das blendas nas diversas proporções (BFI _x).....	81
Figura 39 - Cromatogramas obtidos para análise de glicerina e glicerídeos. A) Cromatograma da solução padrão 4. B) Cromatograma do biodiesel	

	do óleo usado de fritura (BOUF).....	83
Figura 40 -	Relação da massa específica com o teor de ácidos graxos insaturados das amostras.....	86
Figura 41 -	Cromatogramas da composição em ésteres do BOUF, BFI50 e BOAI.....	88
Figura 42 -	Correlação do índice de oxidação (I.O) e estabilidade oxidativa (Período de indução –P.I) das amostras.....	91

LISTA TABELAS

Tabela 1 - Composição em ácidos graxos dos óleos da polpa e amêndoa de <i>A. maripa</i>	33
Tabela 2 - Parâmetros do biodiesel e valores estipulados na Resolução 14/2012.....	36
Tabela 3 - Ponto de entupimento de filtro a frio segundo a ANP.....	38
Tabela 4 - Concentrações das soluções estoques e quantidades utilizadas para o preparo das soluções de calibração.....	49
Tabela 5 - Descrições das amostras de óleos usados de fritura coletados em Boa Vista.....	52
Tabela 6 - Percentual dos principais ésteres metílicos das 11 amostras de óleo de Fritura.....	54
Tabela 7 - Composição em ácidos graxos majoritários de óleos comerciais.....	54
Tabela 8 - Propriedades analisadas do biodiesel, obedecendo às especificações estabelecidas na Resolução ANP nº 14/2012.....	61
Tabela 9 - Viscosidades cinemáticas obtidas para as 11 amostras de óleo usado de fritura.....	64
Tabela 10 - Ponto de fulgor das 11 amostras de óleo usado em frituras, relacionado com o total de ésteres de cadeia longa.....	66
Tabela 11 - Composição em ésteres metílicos de ácidos graxos do BOAI e BOUF.....	76
Tabela 12 - Teor de ésteres obtido para as amostras de biodiesel pelo método EN14103.....	78
Tabela 13 - Percentuais de ésteres dos ácidos graxos insaturados, oléico, linoléico e linolênico, e oxidabilidade do BOUF, BOAI e das blendas destes dois biodieseis.....	81
Tabela 14 - Concentrações de glicerina livre e glicerídeos nas amostras de biodiesel.....	84
Tabela 15 - Propriedades analisadas do biodiesel, obedecendo às especificações estabelecidas na Resolução ANP nº 14/2012.....	85
Tabela 16 - Variações nas proporções em ácidos graxos do óleo da amêndoa de inajá.....	87
Tabela 17 - Composição em ésteres do BOAI e do biodiesel de Babaçu.....	92

LISTA DE ABREVIATURAS

AGE	Ácidos graxos na configuração E
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
B5	Mistura de 5% de biodiesel ao diesel convencional
BFI _x	Blendas do biodiesel de fritura e de inajá (onde X é o percentual de
BOAI na mistura).	
BOAI	Biodiesel obtido do óleo da amêndoa de inajá
BOUF	Biodiesel obtido do óleo de fritura
CCD	Cromatografia em camada delgada
CG-DIC	Cromatografia a gás equipada com detector por ionização por chama
CO	Monóxido de carbono
CO ₂	Dióxido de carbono
EAGI	Ésteres dos ácidos graxos insaturados
EAGS	Ésteres dos ácidos graxos saturados
EL	Ésteres de ácidos graxos linoléico
Eln	Ésteres de ácidos graxos Linolênico
EMAG	Ésteres metílicos de ácidos graxos
EO	Ésteres de ácidos graxos oléico
37FAMES	Padrões de ésteres metílicos de ácidos graxos
Fecombustíveis	Federação Nacional do Comércio de combustíveis e de lubrificantes
H ₂ SO ₄	Ácido sulfúrico concentrado
HC	Hidrocarbonetos não-queimados
KOH	Hidróxido de potássio
NaCl	Cloreto de sódio
NaOH	Hidróxido de sódio
ND	Não determinados
NH ₄ Cl	Cloreto de amônia
NO _x	Óxidos de nitrogênio
NUPENERG	Núcleo de Pesquisas Energéticas
OAI	Óleo da amêndoa de inajá
OUF	Óleos usados de fritura
PI	Padrão interno
PNPB	Programa Nacional de Produção de Biodiesel
Na ₂ SO ₄	Sulfato de sódio

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	REFERENCIAL TEÓRICO	18
2.1	Biocombustíveis.....	18
2.1	Biodiesel.....	18
2.3	Óleos e Gorduras.....	20
2.4	Produção de biodiesel.....	22
2.5	Matérias-primas para a produção de biodiesel no Brasil.....	24
2.6	Fontes alternativas.....	26
2.6.1	Óleo usado de fritura (OUF)	26
2.6.2	Óleo de inajá (<i>Attalea maripa</i> (Aubl.) Mart.)	31
2.7	Propriedades das matérias-primas que afetam na qualidade do biodiesel.....	33
2.8	Blendas de óleos vegetais.....	35
3	OBJETIVOS	40
3.1	GERAL.....	40
3.2	ESPECÍFICO.....	40
4	METODOLOGIA	41
4.1	Coleta.....	41
4.1.1	Óleos utilizados de fritura (OUF)	41
4.1.2	Fruto de inajá (<i>Attalea maripa</i> (Aubl.) Mart.)	41
4.2	Extração por Soxhlet do óleo da amêndoa de inajá (OAI).....	42
4.3	Reação de transesterificação por catálise básica.....	43
4.4	Blendas do biodiesel obtido do óleo da amêndoa de inajá (BOAI) com o biodiesel obtido do óleo de fritura (BOUF).....	45
4.5	Derivatização dos óleos pelo método Ce-2-66 (AOCS, 1998 apud SILVA, 2005).....	45
4.6	Cromatografia em camada Delgada (CCD).....	46
4.7	Cromatografia a gás equipada com detector de ionização por chama (CG-DIC).....	47
4.7.1	Método para determinação e quantificação do perfil em ácidos graxos das amostras	47
4.7.2	Teor de ésteres EN 14103	48

4.7.3	Quantificação de glicerina livre e glicerídeos EN14105	48
4.8	Caracterização do biodiesel obtido da transesterificação por catálise básica.....	49
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	51
5.1	Análises e propriedades dos biodieseis obtidos das 11 amostras de óleo usado de fritura (OUF)	51
5.1.1	Coleta e aspecto.....	51
5.1.2	Micro-reações e perfil em ácidos graxos dos óleos usados de fritura.....	53
5.1.2.1	Micro-reações método Ce 2-66 (AOCS, 1998 apud SILVA, 2005) ..	53
5.1.2.2	Perfil em ácidos graxos das amostras	53
5.1.3	Transesterificação por catálise básica.....	58
5.1.4	Propriedades do biodiesel.....	60
5.1.4.1	Massa específica a 20°C	61
5.1.4.2	Viscosidade cinemática a 40°C	64
5.1.4.3	Ponto de fulgor	66
5.1.4.4	Estabilidade à oxidação a 110°C	67
5.1.5	Considerações parciais.....	70
5.2	Análises do biodiesel do óleo da amêndoa de inajá, biodiesel do óleo usado em fritura e das blendas destes dois biodieseis	72
5.2.1	Coleta do Fruto de inajá (<i>Attalea maripa</i> Aublet Drude) e extração do óleo da amêndoa.....	72
5.2.2	Reação de transesterificação.....	74
5.2.3	Análises por Cromatografia a gás equipada com detector por ionização por chama (CG-DIC).....	75
5.2.4	Perfil em ácidos graxos.....	75
5.2.5	Teor de ésteres (EN 14103).....	77
5.2.6	Oxidabilidade.....	80
5.2.7	Quantificação de glicerina livre e glicerídeos (EN14105).....	82
5.2.8	Propriedades do biodiesel puro e de sua blenda.....	84
5.2.8.1	Aspecto.....	85
5.2.8.2	Corrosividade ao cobre.....	85
5.2.8.3	Massa específica.....	86

5.8.2.4	Viscosidade Cinemática a 40 °C.....	87
5.8.2.5	Ponto de Fulgor.....	88
5.8.2.6	Índice de Acidez.....	89
5.8.2.7	Estabilidade à Oxidação a 110°C.....	90
6	CONCLUSÕES.....	93
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	95
	ANEXOS.....	105
	APÊNDICES.....	113

1 INTRODUÇÃO

As fontes energéticas consumidas mundialmente são derivadas de petróleo, carvão e gás natural, que além de serem fontes esgotáveis, apresentam problemas relacionados com a emissão de gases poluentes, como os causadores do efeito estufa. Diante, destas problemáticas, diversos estudos sobre fontes alternativas de energia vem se intensificando (TRZECIAK et al., 2008). O uso de fontes renováveis, como os biocombustíveis vem se destacando na matriz energética, principalmente devido as suas várias vantagens em relação aos combustíveis convencionais (LEITE; LEAL, 2007; PETROBRÁS, 2007; RAMOS, 2006). Os biocombustíveis liberam uma menor quantidade de poluentes em relação aos combustíveis fósseis e diminuem a dependência do petróleo (LEITE; LEAL, 2007).

Dentre os biocombustíveis, o biodiesel tem se destacado devido suas diversas vantagens. Este biocombustível apresenta propriedades similares ao diesel, como seu elevado ponto de ebulição (maior que 200°C), fato que permite seu uso em motores de ciclo diesel sem a necessidade de alterações dos mesmos (PATIL; GUDE; DENG, 2009). O biodiesel tem despertado grande interesse no Brasil devido à variedade de matéria-prima disponível no país para a produção deste biocombustível, além dos benefícios ambientais, sociais e econômicos que sua produção pode trazer (TRZECIAK et al., 2008). O biodiesel é derivado de óleo vegetal ou gordura animal (ZHANG et al., 2003), assim, pelo fato de o Brasil deter uma grande diversidade de oleaginosas das quais se podem obter a matéria-prima necessária para a produção de biodiesel, o país se mostra com um grande potencial para a produção deste biocombustível (SANTOS, 2008).

No Brasil a matéria-prima mais utilizada para a produção de biodiesel é a soja, que apresenta desvantagens, como seu baixo teor de óleo, que chegam apenas a 18%, o que é considerado um rendimento e produtividade baixos, sendo seu consumo destinado preferencialmente para fins alimentícios (NUNES, 2007). Entretanto segundo Beltrão e Oliveira (2008), a soja é cultivada em escala satisfatória para a produção comercial de biodiesel, representando cerca de 90% da produção atual de óleos vegetais no Brasil.

Diante do grande interesse do Brasil, na utilização das diversas fontes de matéria-prima presentes no país para a produção de biodiesel e diante dos vários estudos direcionados a estas fontes alternativas, o Grupo de Biotecnologia e Química Fina (GBQF) da Universidade Federal de Roraima vem ao longo dos últimos sete anos, desenvolvendo estudos sobre as diferentes matérias-primas disponíveis no estado de Roraima que podem contribuir

no desenvolvimento da produção de biodiesel no país. Dentre os estudos destacam-se diversas fontes, como o óleo de descartes de peixes (SOUSA, 2011), óleos submetidos ao processo de fritura (XAVIER, 2011) e óleo de *Attalea maripa* (CORRÊA, 2011).

Os estudos direcionados aos óleos de fritura produzidos em Boa Vista, apresentaram-se promissores, com matérias-primas que apresentam baixa acidez e baixa degradação térmica (XAVIER, 2011). Os óleos usados de fritura (OUF) apresentam-se como uma fonte mais econômica para a produção de biodiesel, além de fornecer uma destinação mais adequada a estes óleos, apresentando vantagem ambiental devido à reutilização deste resíduo (BERRIOS et al., 2010). O óleo de inajá (*A. maripa*), também se apresenta como fonte promissora para a produção de biodiesel, despertando grande interesse principalmente no estado de Roraima, devido sua grande ocorrência e elevado potencial para a produção de óleo, podendo gerar 3.690 litros de óleo por hectare ao ano (DUARTE, 2012), estando com o percentual acima da soja (400L/ha), do girassol (800L/ha), do milho (160L/ha), ou do algodão (280L/ha) (PETROBIO, 2013).

Apesar do grande interesse pelo óleo extraído do inajá, as concentrações dos estudos são preferencialmente sobre seu potencial oleaginoso, havendo poucos estudos sobre as propriedades do biodiesel obtido a partir do óleo. Corrêa (2011) realizou o estudo sobre algumas propriedades do biodiesel obtido do óleo da amêndoa de inajá, e constatou que este biodiesel apresenta massa específica e viscosidade fora do estabelecido para um biodiesel de qualidade. Atualmente as matérias-primas usadas para a produção de biodiesel não atendem em sua totalidade as exigências do órgão regulamentador, que no Brasil é representado pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). Dentre os problemas relatados destaca-se, a baixa estabilidade oxidativa do biodiesel de soja (DANTAS, 2010), o elevado ponto de entupimento de filtro a frio do biodiesel de dendê (CAVALCANTE et al., 2011), a elevada viscosidade do biodiesel do sebo bovino (TARAVUS; TEMUR; YARTASI, 2009) e do biodiesel de mamona (DANTAS, 2010).

Em busca de sanar as deficiências dos biodieseis, diversos trabalhos apresentam como alternativa a mistura (blenda) de diferentes matérias-primas (DIAS; ALVIM-FERRAZ; ALMEIDA, 2008; FREIRE et al., 2012; MELO, 2009). Devido aos resultados promissores na realização de algumas blends, o nosso grupo de pesquisa propôs a mistura das blends de biodiesel do óleo da amêndoa de inajá com o biodiesel de óleo usado de fritura. O intuito da realização deste trabalho é buscar solucionar os problemas relacionados com as propriedades do biodiesel destas duas matérias-primas, que apresentam composição química diferentes entre si, resultando nas diferenças das propriedades obtidas destes biocombustíveis.

Devido ao estudo já realizado pelo nosso grupo de pesquisa sobre OUF, que constatou uma variedade de óleos usados de fritura (OUF) com diferentes composições e propriedades, e diante disto estes podem gerar biodieseis totalmente diferentes entre si, este trabalho também propôs um estudo sobre as propriedades de biodieseis obtidos destes diferentes OUF submetidos ao mesmo processo de produção e purificação de biodiesel.

Assim este trabalho se procedeu em duas etapas, cuja primeira se concentrou na obtenção e análise dos biodieseis dos OUF já iniciado em trabalhos anteriores (XAVIER, 2011) e a segunda etapa procedeu-se pela a produção e análises do biodiesel obtido do óleo da amêndoa de inajá para melhores detalhes das propriedades deste biodiesel. Além das análises do biodiesel do OUF e das blendas deste biodiesel com o biodiesel de inajá. Os parâmetros avaliados para os biodieseis neste trabalho são diretamente afetados pela composição química em ácidos graxos, assim devido a diferentes composições dos óleos estudados, os biodieseis devem apresentar resultados diferentes entre si. Sendo assim espera-se obter dados sobre a melhor composição química da matéria-prima para a produção de biodiesel, ou seja, a que resulte em um biodiesel que atenda as especificações estipuladas para um padrão de qualidade.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Biocombustíveis

Os biocombustíveis são combustíveis obtidos de fontes renováveis, ou seja, fontes que podem ser repostas com ou sem intervenção humana, sua reposição deve ser em um prazo capaz de suportar seu uso sem seu esgotamento (PETROBRÁS, 2007). As fontes renováveis chamadas de biomassa são provenientes de material orgânico, como plantas, óleos vegetais, resíduos florestais e da agropecuária, resíduos urbanos e alguns industriais. A biomassa armazena a energia solar e converte em energia química, que por sua vez é convertida em combustíveis através de processos industriais (MMA, 2013; PETROBRÁS, 2007).

Algumas vantagens dos biocombustíveis despertaram o interesse na sua utilização, eles liberam uma menor quantidade de poluentes em relação aos combustíveis fósseis e diminuem a dependência do petróleo, podendo substituí-lo parcialmente, estendendo assim sua vida útil (LEITE; LEAL, 2007). Assim, o uso de biocombustíveis na matriz energética vem se destacando, sendo usados isoladamente ou adicionados em combustíveis convencionais (LEITE; LEAL, 2007; PETROBRÁS, 2007; RAMOS, 2006). Diferentes biocombustíveis, podem ser usados como fontes energéticas, dentre estes, o álcool hidratado, álcool anidro, o diesel produzido pelo processo HBio e o biodiesel estão sendo produzidos no Brasil (PETROBRÁS, 2007). Entretanto o Brasil vem demonstrando um crescente interesse pelo biodiesel, que se destaca, pois o país tem uma grande diversidade de espécies vegetais que podem ser utilizadas na produção deste biocombustível, além disso, sua produção traz benefícios ambientais, sociais e econômicos, como a geração de emprego e renda, para o campo (TRZECIAK et al., 2008).

2.2 Biodiesel

Segundo a lei nº 11.097 de 2005, biodiesel é um “biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil”.

O biodiesel apresenta propriedades similares ao diesel e pode ser empregado nos motores de ciclo diesel com pequenas ou sem modificações destes motores (PATIL; GUDE;

DENG, 2009). O biodiesel em comparação ao diesel apresenta algumas vantagens, é um combustível alternativo, ambientalmente aceito, pois, é biodegradável, não-tóxico, menor emissão de monóxido de carbono (CO), de dióxido de carbono (CO₂), de hidrocarbonetos não-queimados (HC), de material particulado e livre de enxofre (MAZIERO et al., 2006; OLIVEIRA et al.; 2005; ZHANG et al., 2003). Apesar da redução destes poluentes, o biodiesel aumenta a emissão de óxidos de nitrogênio (NO_x), além de fornecer uma menor quantidade de energia, em torno de 10%, fato que não interfere no seu desempenho no motor, entretanto aumenta o consumo em torno de 21% (LOTERO et al., 2005; MAZIERO et al., 2006).

As vantagens apresentadas pelo biodiesel despertaram muito interesse para seu uso como substituto total ou parcial do diesel de petróleo. O desenvolvimento de combustíveis substitutos para o diesel se iniciou na década de 70, isto ocorreu devido às flutuações do preço do petróleo. Entretanto, com a estabilização dos preços dos derivados de petróleo que retornaram a diminuir, ocorreu o fracasso do processo de desenvolvimento deste biocombustível. No início da década de 90 com as constantes preocupações com o aumento de emissão de gases poluentes, ações de diversos países para produção de biodiesel se intensificaram, crescendo o consumo deste biocombustível (LEITE; LEAL, 2007). Apenas em 2004, o Brasil voltou a demonstrar interesse pelo uso do biodiesel, lançando o Programa Nacional de Produção de Biodiesel (PNPB), regulamentado em 2005, pela lei nº 11.097, estabelecendo a obrigatoriedade da adição de 2% de biodiesel ao diesel a partir de 2008 e de 5% a partir de 2013, sendo esta última data antecipada para 2010. O interesse por parte do Brasil no avanço da produção e uso de biocombustível foi com o intuito de garantir a competitividade do negócio da agroenergia, além dos benefícios ambientais e sociais (GAZZONI, 2006).

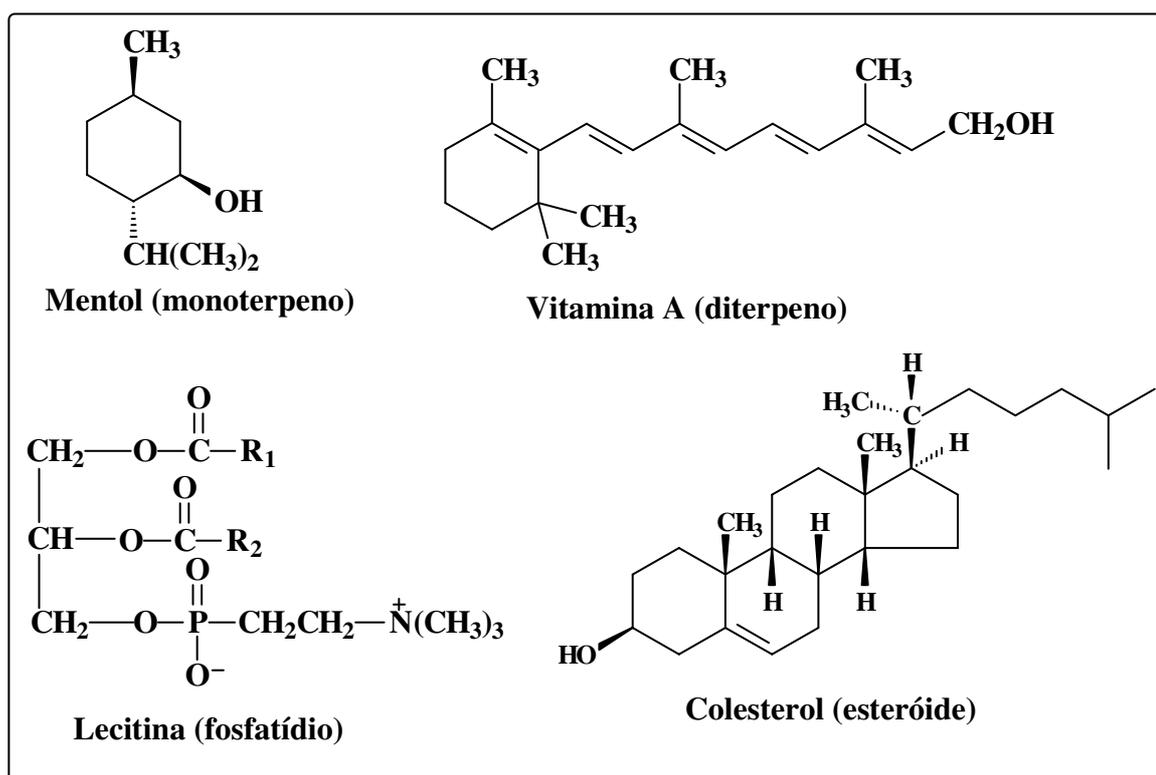
O PNPB, programa lançado em 2004 para a produção de biodiesel, vem se destacando ao longo dos anos devido ao seu sucesso, de 2008 até 2011, a venda de biodiesel cresceu 1,5 milhões de m³, entretanto o programa ainda precisa descentralizar a produção e ampliar a participação da agricultura familiar como fornecedora de matéria-prima (ROSSETTO, 2011). Em 2011 o Brasil passou a ser o 3º maior produtor de biodiesel no mundo ficando atrás dos Estados Unidos e Argentina, sendo produzidos em 2010 mais de 2,600 bilhões de litros de biodiesel, produzidos nas 61 usinas brasileiras, que se concentram principalmente nas regiões Centro-Oeste e Sul (NOGUEIRA, 2012). O biodiesel é derivado de óleo vegetal ou gordura animal (ZHANG et al., 2003), deste modo o grande potencial para a produção de biodiesel pelo Brasil, é resultante da diversidade de oleaginosas que são matéria-prima para este

biocombustível, como palma e babaçu no Norte, mamona no nordeste e soja girassol e amendoim no Sul, Sudeste e Centro - Oeste (SANTOS, 2008).

2.3 Óleos e Gorduras

O biodiesel é obtido de óleos ou gorduras de origem vegetal ou animal (BALAT; BALAT, 2010). Os óleos e gorduras são denominados lipídios de reserva, pois são as principais formas de armazenagem de energia pelos organismos vivos (LEHNINGER, 1986). Os compostos lipídicos (Figura 1) são de origem biológica e dissolvem-se em solventes apolares, assim são definidos pela operação física que os isola, desta forma podem apresentar diferentes tipos estruturais (SOLOMOS, 1996).

Figura 1- Exemplos de compostos lipídicos



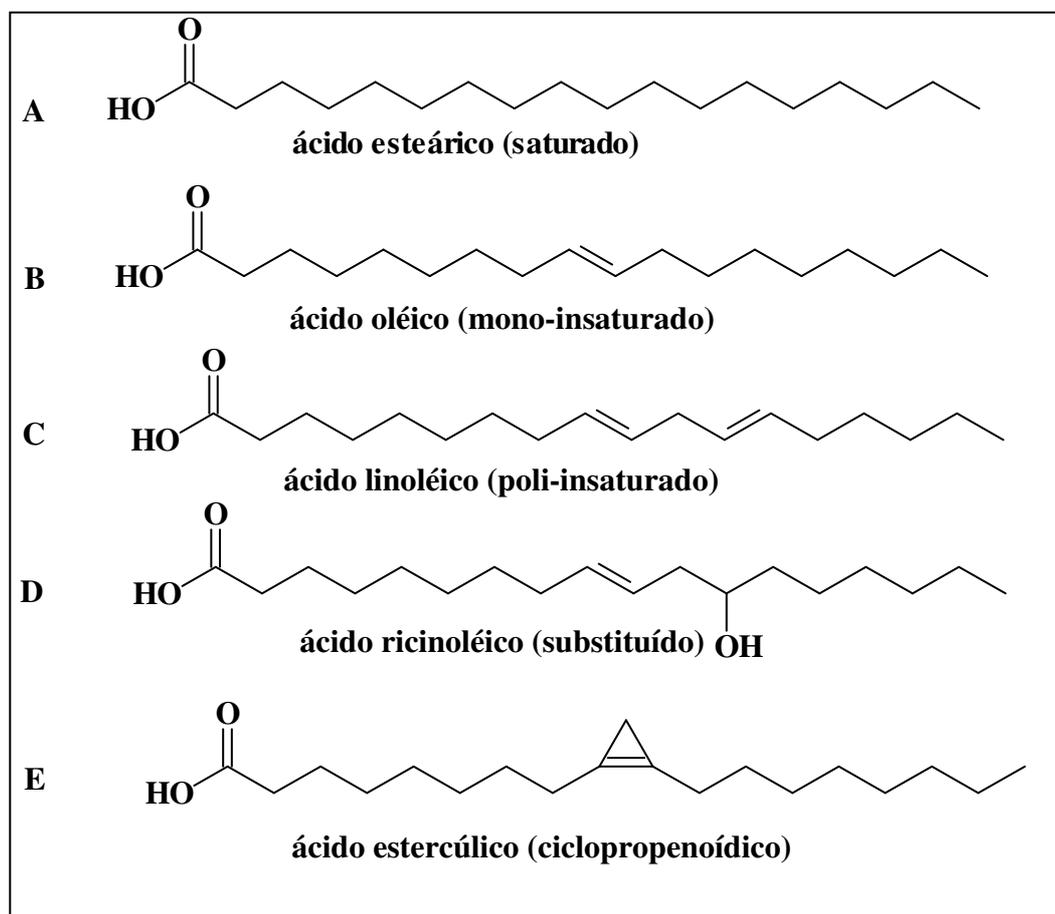
R1 e R2 – cadeia hidrocarbônica, que podem ser iguais ou diferentes.

Fonte: Solomos, 1996

Os lipídios constituídos por ácidos carboxílicos de cadeia longa encontram-se principalmente na forma de triglicerídeos (SOLOMOS, 1996). Os ácidos graxos que constituem os triglicerídeos são ácidos carboxílicos com cadeias hidrocarbônicas entre 4 e 36 carbonos, estas cadeias podem ser saturadas ou insaturadas. Os ácidos graxos naturais

apresentam cadeias que são geralmente saturadas (Figura 2A) ou insaturadas (Figura 2B e C) não substituídas, e dificilmente contêm grupos hidroxilas (Figura 2D) e anéis de três carbonos (Figura 2E). As propriedades físicas dos ácidos graxos e dos compostos constituídos por ácidos graxos são influenciadas pelo comprimento e grau de insaturação das cadeias hidrocarbônicas. Desta forma os triglicerídeos ricos em ácidos graxos insaturados são líquidos a temperatura ambiente, e são chamados de óleos, que são obtidos principalmente de fontes vegetais. Os triglicerídeos ricos em ácidos graxos saturados são denominados de gorduras obtidos geralmente de fonte animal (LEHNINGER, 1986).

Figura 2 – Ácidos graxos naturais. A) Cadeia saturada; B) Cadeia mono-insaturada; C) Cadeia poli-insaturada; D) Cadeia substituída; e E) Cadeia com anel de três carbonos.



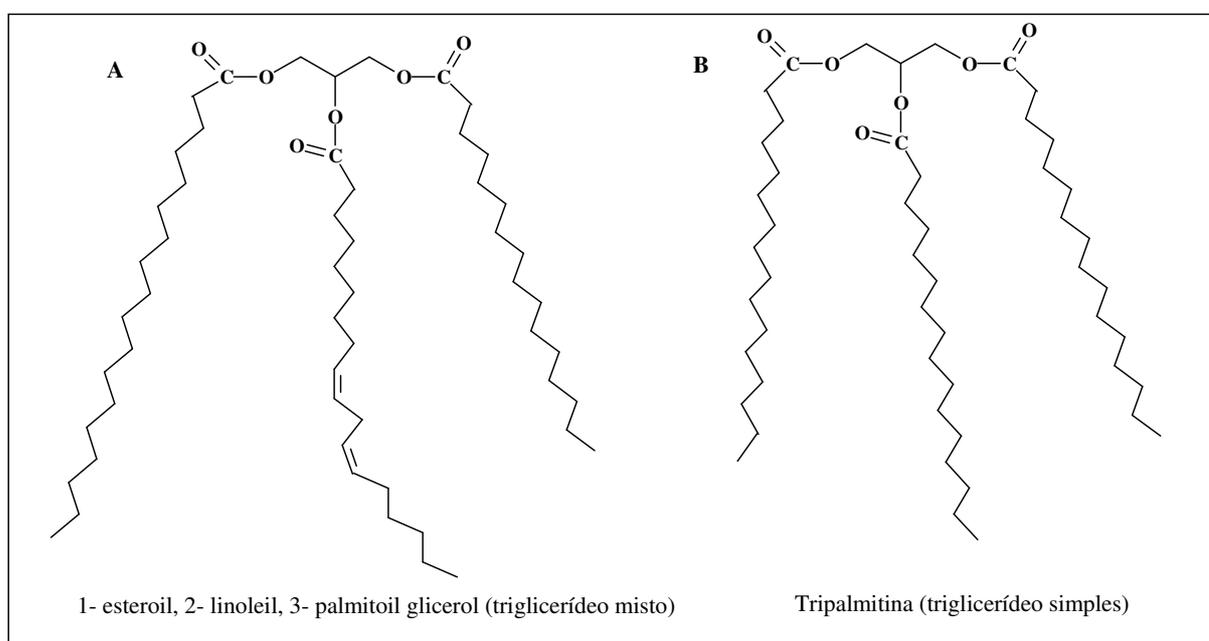
Fonte: Luciana Araújo Xavier

Os triglicerídeos são constituintes majoritários dos óleos e gorduras, podendo ultrapassar 95% de sua constituição (FARIA, et al. 2002). Os óleos e gorduras, embora diferentes na aparência física, apresentam substâncias bastante semelhantes na sua composição química (PATON, 2005). Os triglicerídeos podem ser obtidos de fontes vegetais,

sendo encontrados principalmente na semente das plantas, pois fornecem energia e são precursores biossintéticos durante a germinação das sementes. E também podem ser obtidos de fonte animal, onde são armazenados sob a pele, servindo de reserva de energia e também como isolantes de ambientes a baixas temperaturas (LEHNINGER, 1986).

Os triglicerídeos são triésteres compostos por três moléculas de ácidos graxos, ligadas a uma molécula de glicerol. Os triglicerídeos podem ser mistos (Figura 3A) quando apresenta três ácidos graxos diferentes ou triglicerídeos simples (Figura 3B), quando contêm ácidos graxos iguais nas três posições do glicerol, (LEHNINGER, 1986).

Figura 3 – Triglicerídeos. A) misto; B) simples.



Fonte: Lehninger, 1986

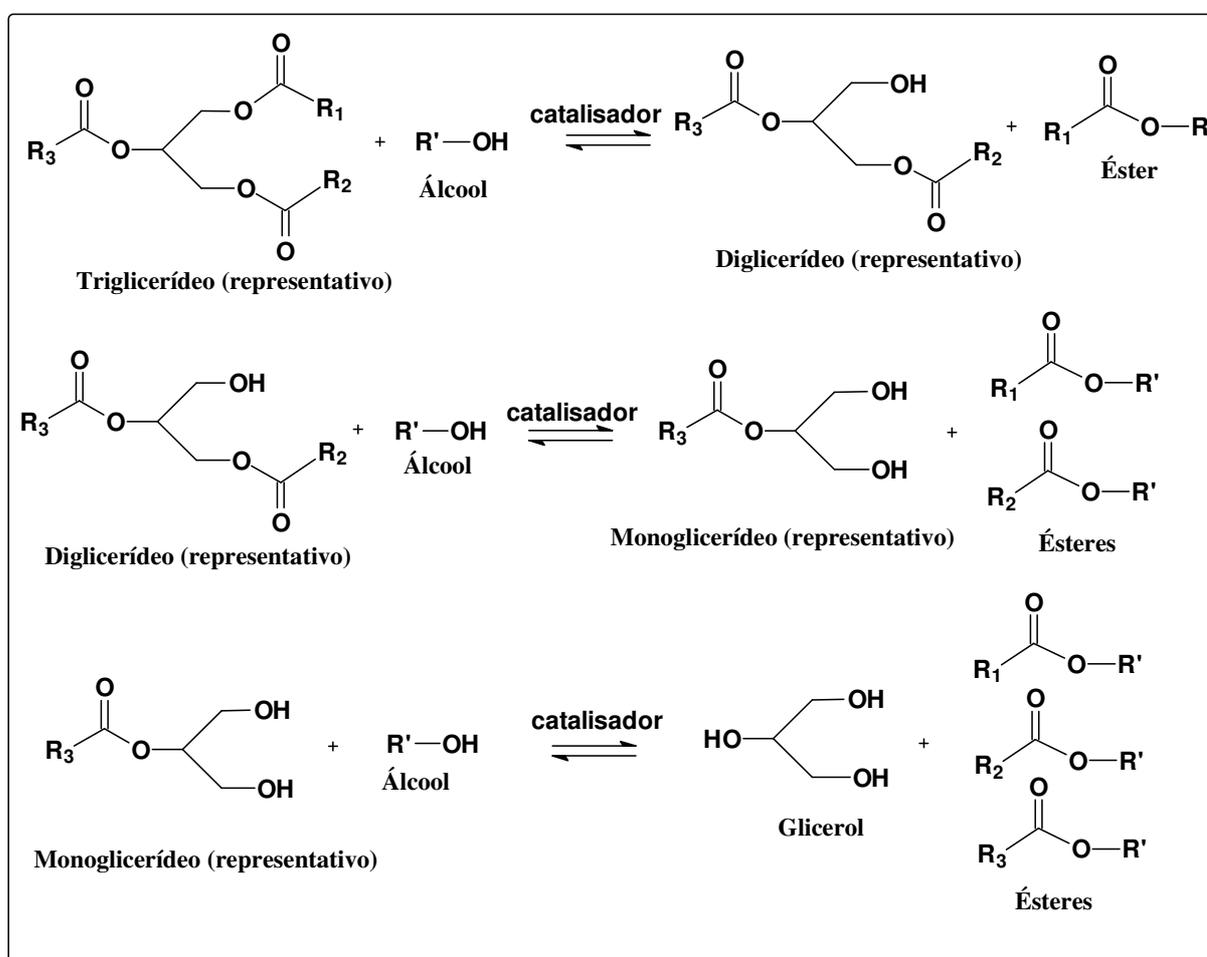
2.4 Produção de biodiesel

A limitação do uso de óleos e gorduras puros em motores de ciclo-diesel é decorrente da superior viscosidade, que ocasiona problemas nos motores, como a obstrução dos injetores, incompleta combustão, acumulação de combustível no óleo lubrificante (SCHWAB; BAGBY; FREEDMAN, 1987). Algumas técnicas são empregadas para resolver o problema da alta viscosidade apresentada pelos óleos e gorduras, que são diluição/blendas, micro-emulsificação, pirólise e transesterificação, dentre a quais a transesterificação é a mais empregada, pois, além de ser um processo relativamente simples, os ésteres alquílicos obtidos

a partir desta técnica, apresentam características muito semelhantes ao diesel (BALAT; BALAT, 2010).

A transesterificação é uma reação reversível, que requer estequiometricamente três mols de álcool para cada triglicerídeo, entretanto é preferível o uso de álcool em excesso, para obtenção de um maior rendimento de ésteres. Esta reação se procede em três etapas (Figura 4), onde o triglicerídeo converte-se sequencialmente em diglicerídeo, monoglicerídeo e glicerol, onde em cada etapa ocorre à liberação de um mol de éster (SCHWAB; BAGBY; FREEDMAN, 1987).

Figura 4 - Esquema representativo da reação de transesterificação.



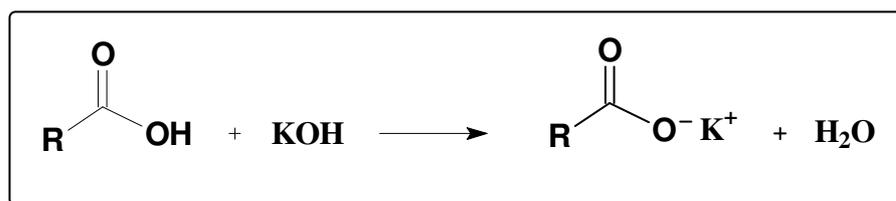
R1, R2 e R3- Cadeia hidrocarbônica, que podem ser iguais ou diferentes; R'- Grupo alquila do álcool.
Fonte: Luciana Araújo Xavier.

A reação de transesterificação pode ser realizada sob diferentes condições, além de variados reagentes e catalisadores. Em relação ao álcool, prefere-se empregar os de cadeia curta, como metanol, etanol, propanol e butanol. Sendo comercialmente o metanol o álcool

mais empregado devido, as vantagens físicas e químicas como, a polaridade e a cadeia curta, já o etanol é o segundo álcool mais usado, é menos tóxico que o metanol e obtido de produtos agrícolas, sendo renovável (DEMIRBAS, 2008; ENCINAR; GONZÁLEZ; REINARES, 2005).

Diferentes catalisadores podem ser usados na reação de transesterificação, entre eles, têm-se os alcalinos, ácidos e biológicos (PATIL; GUDE; DENG, 2009). Catalisadores alcalinos incluem hidróxido de sódio (NaOH), hidróxido de potássio (KOH) e alcóxidos de potássio ou sódio. Para os ácidos tem-se, ácido sulfúrico, sulfônico, clorídrico e para os biológicos, temos as enzimas do grupo das lipases (MA; HANNA, 1999). Apesar desta variedade de catalisadores, o catalisador alcalino é o mais empregado, pois proporciona uma maior velocidade da reação, sendo o KOH um bom catalisador, pois facilita a separação das fases glicerol e éster (LEUNG; GUO, 2006). A quantidade de catalisador pode variar entre 0,5 e 1,5%, e esta variável pode influenciar no rendimento dos ésteres obtidos na reação, ou seja, sua eficiência (ENCINAR; GONZÁLEZ; REINARES, 2005; LEUNG; GUO, 2006). Entretanto, segundo Leung e Guo (2006), uma das maiores desvantagens do catalisador alcalino é a ocorrência da reação de saponificação (Figura 5) em matérias-primas com elevado teor de ácidos graxos livres e água, fato que interfere no rendimento da reação.

Figura 5 – Esquema representativo da reação de saponificação.



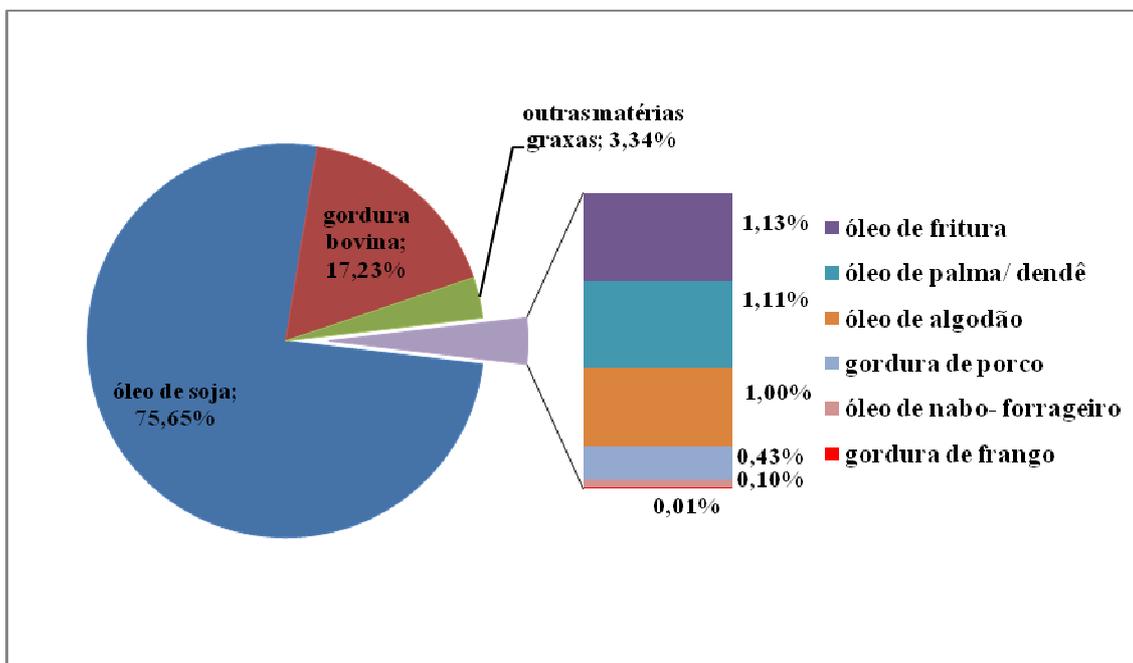
R- Cadeia hidrocarbônica
Fonte: Luciana Araújo Xavier

2.5 Matérias-primas para a produção de biodiesel no Brasil

Segundo boletim mensal de biodiesel - SRP divulgado pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) em maio de 2013, existem 67 plantas produtoras de biodiesel autorizadas pela ANP para operação no país, destas 63 possuem também autorização para comercialização do biodiesel produzido, o que corresponde a uma capacidade de mais de 20.000 m³/dia. Deste mesmo boletim é possível obter o perfil nacional

das matérias-primas usadas para a produção de biodiesel no Brasil no mês de abril de 2013 (Figura 6).

Figura 6 – Perfil nacional das matérias-primas utilizadas para a produção de biodiesel.



Fonte: ANP, 2013

Cada região apresenta diferentes matérias-primas usadas para a produção de biodiesel, com a predominância em todas as regiões para o óleo de soja e gordura bovina. Para a região centro-oeste, maior produtora mensal de biodiesel do Brasil, aproximadamente 5% de sua produção é oriunda de matérias-primas como, óleo de algodão e óleo de fritura. A região sul com a segunda maior produção mensal de biodiesel usa matérias-primas como, gordura de frango e porco, óleo de nabo-forrageiro e óleo de fritura, que representam aproximadamente 2% do total de matérias-primas utilizadas. A região sudeste, utiliza óleo de fritura com percentual acima de 4% e óleo de macaúba com percentual abaixo de 0,5%. O nordeste utiliza um percentual de 9,25% de óleo de palma/dendê. O norte usa prioritariamente o óleo de soja como matéria-prima, e tem a menor produção mensal de biodiesel, sendo insuficiente para atender a demanda da região (ANP, 2013).

O óleo de soja é a matéria-prima mais usada por ser a única que é cultivada em escala satisfatória para a produção comercial de biodiesel, representando cerca de 90% da produção atual de óleos vegetais no Brasil (BELTRÃO; OLIVEIRA, 2008). Entretanto, a soja apresenta algumas desvantagens, como, seu baixo teor de óleo, chegando apenas a 18%, baixa

produtividade, aproximadamente 413 Kg/ha e a utilização do óleo, é destinado preferencialmente para fins alimentícios (NUNES, 2007). Além destes fatores, o óleo de soja é rico em ácido linoléico (C18:2) e ácido linolênico (C18:3), que são ácidos graxos poli-insaturados e representam mais de 50% do total da composição do óleo (BARBOSA et al., 2010). A presença destes ácidos graxos diminui a estabilidade do óleo e conseqüentemente do biodiesel obtido deste óleo ((BELTRÃO; OLIVEIRA, 2008).

2.6 Fontes alternativas

Diferentes matérias-primas estão sendo estudadas para o possível uso na produção de biodiesel, dentre elas tem-se oleaginosas como, o algodão, milho, nabo forrageiro entre outras, além de microalgas. Segundo Teixeira e Morales (2008), alguns critérios devem ser considerados para avaliar o potencial de uma matéria-prima para a produção de biodiesel. Dentre alguns destes critérios, pode-se citar o grande teor de óleo por área e por cultivo, um baixo custo da matéria-prima, já que o custo da mesma pode representar até 80% do custo do produto final, e o biodiesel deve atender as especificações para um biocombustível de qualidade.

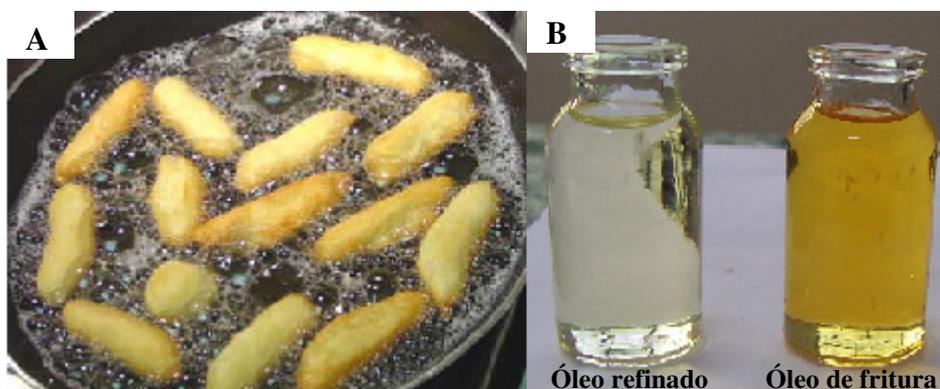
2.6.1 Óleo usado de fritura (OUF)

Devido ao elevado custo apresentado pelo biodiesel, que é decorrente principalmente da matéria-prima, estudos buscam uma fonte alternativa mais econômica, que possibilite a redução do preço do biodiesel. Neste contexto, as atenções se voltaram para óleos usados em processos de fritura, fato que acarretou em um grande número de estudos sobre esta matéria-prima e o biodiesel obtido a partir da mesma.

No Brasil cerca de 3 bilhões de litros de óleo usado de fritura (OUF) são produzidos por ano, dos quais aproximadamente 6 milhões têm a destinação correta, o que corresponde a menos de 1% (ECÓLEO, 2013). O processo de fritura é um procedimento comum para o consumo de óleo e gorduras, pois é um processo mais eficiente que o cozimento por ar quente ou água, isto devido à possibilidade de se trabalhar com elevadas temperaturas, que são atingidas pelos óleos ou gorduras (LIMA; GONÇALVES, 1994). As altas temperaturas que podem chegar a ultrapassar os 180°C, o contato com ar e com os alimentos, provocam modificações físico-químicas nos óleos, sendo algumas visíveis, como o aumento da

viscosidade, formação de espuma (Figura 7A), o escurecimento (Figura 7B) e produção de fumaça durante a fritura (REDA; CARNEIRO, 2007). Estes fatores modificam as qualidades sensoriais, funcionais e nutricionais, diminuindo a qualidade do alimento submetido à fritura e conseqüentemente resulta no descarte deste resíduo (LIMA; GONÇALVES, 1994). O descarte de OUF de forma inadequada gera uma série de problemas ambientais, estima-se que um litro de óleo pode contaminar 20 mil litros de água, outro problema é o entupimento das redes de esgotos, devido ao despejo deste resíduo no ralo da pia (ECÓLEO, 2013).

Figura 7 – Modificações físico-químicas nos óleos usados de fritura. A) Formação de espuma durante o processo de fritura; B) Escurecimento.

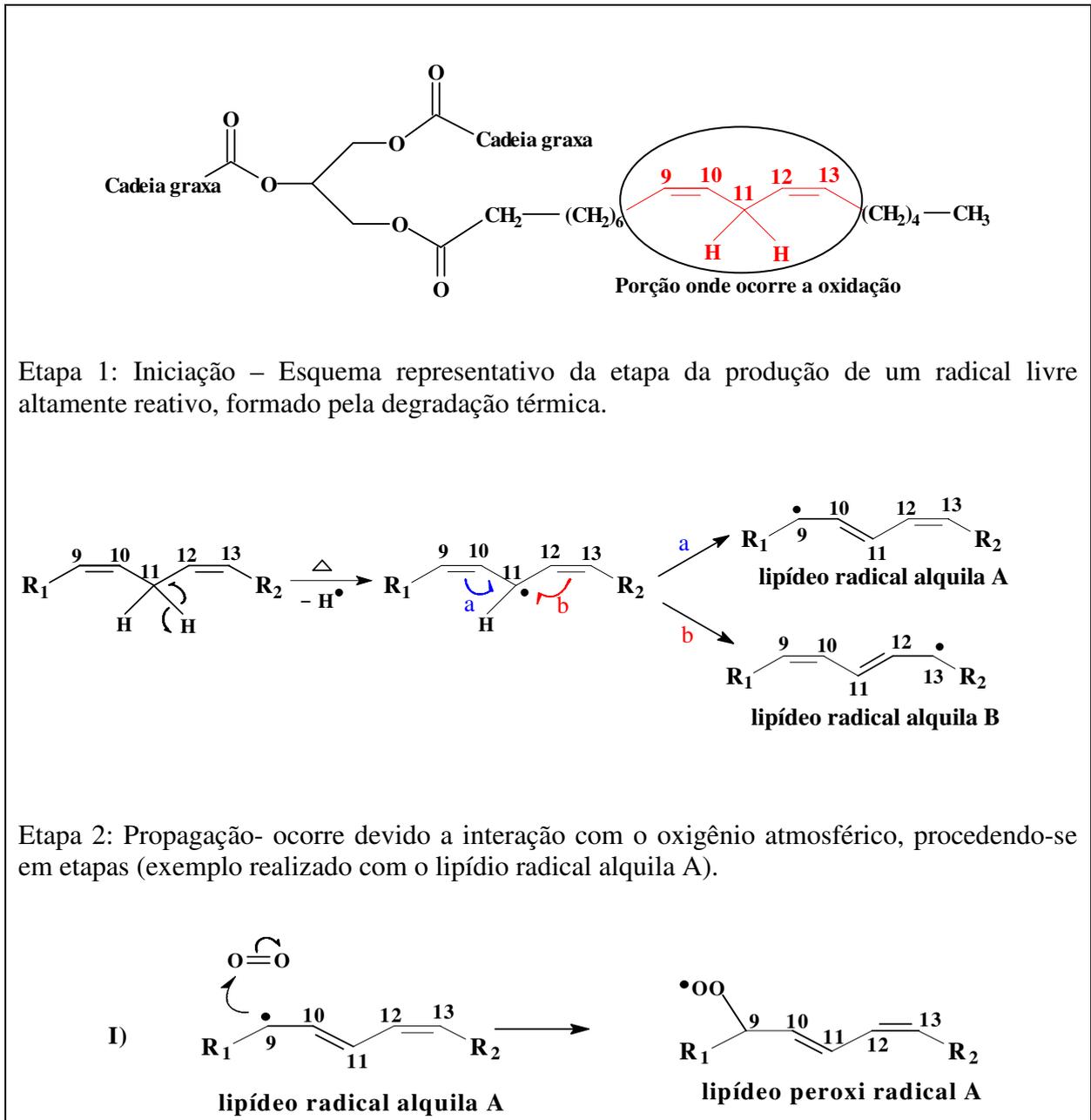


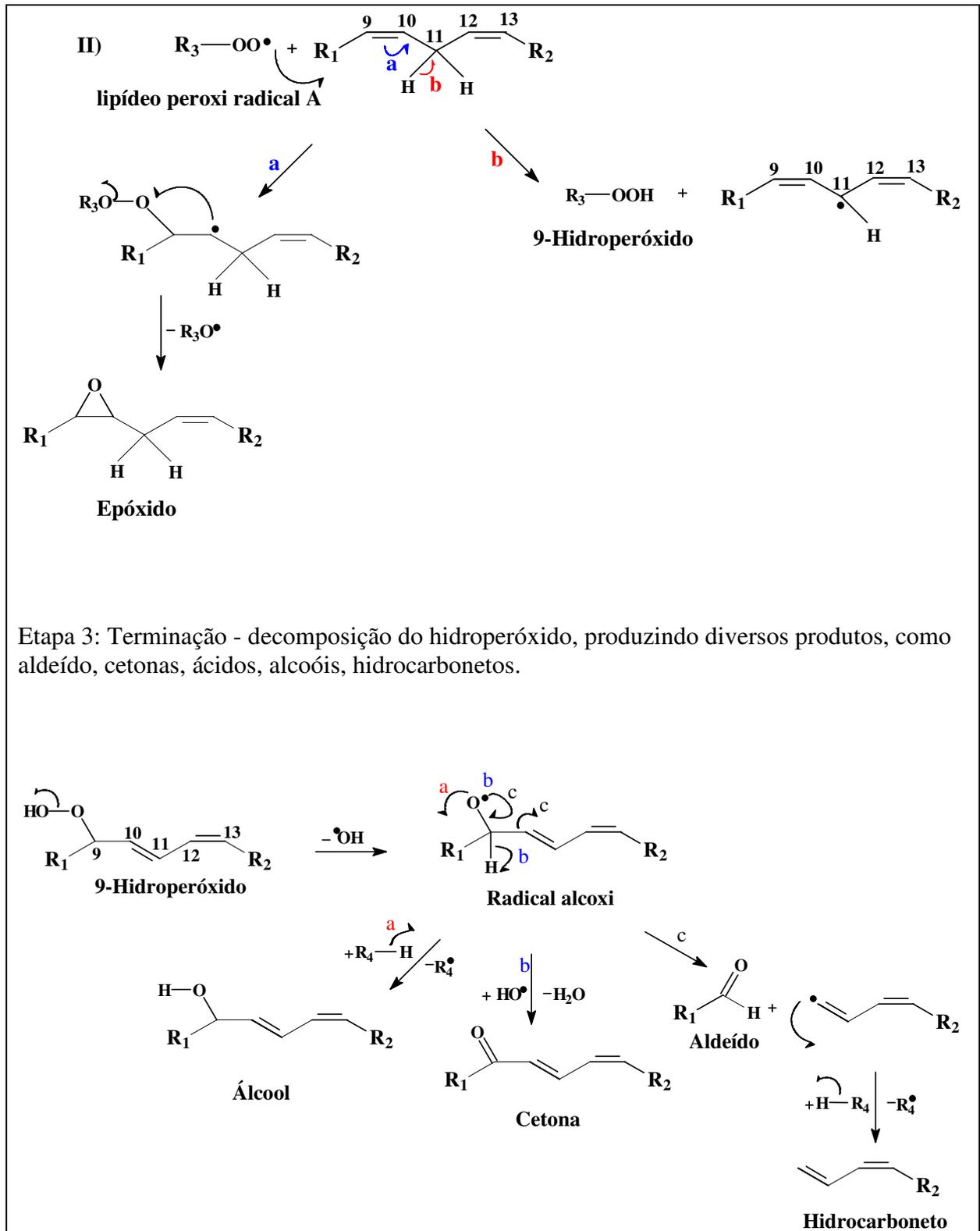
Fonte: Luciana Araújo Xavier.

As modificações observadas nos óleos submetidos à fritura são resultado das diversas reações que ocorrem durante a fritura, resultando na formação de compostos de degradação (LIMA; GONÇALVES, 1994). Os lipídeos são principalmente suscetíveis a oxidação, pela presença de luz, calor, metais, micro-organismos, que resultam na perda da qualidade nutricional do óleo (SHAHIDI; ZHONG, 2005) e na formação de produtos tóxicos e polímeros oxidados (CHOE; MIN, 2006). Segundo Frankel (1980), a oxidação térmica (Figura 8) ocorre em três etapas, à primeira etapa de iniciação, ocorre à formação de um radical livre decorrente da dissociação térmica, onde um hidrogênio é retirado da cadeia hidrocarbônica de um ácido graxo livre ou ligado a cadeia triglicérida. Na segunda etapa denominada de propagação, o radical livre formado reage com o oxigênio atmosférico, formando um radical peróxido que reagirá com outro ácido graxo ligado ou livre que forma um epóxido a baixas temperaturas (DOBARGANES, 2009) e a temperaturas mais elevadas forma hidroperóxido e outro radical. Na terceira etapa denominada terminação, ocorre à decomposição do hidroperóxido, produzindo diversos produtos, como aldeído, cetonas,

ácidos, alcoóis, hidrocarbonetos. E segundo Damodaran, Parkin e Fennema (2008), em meios com a presença de pouco oxigênio pode ocorrer à formação de dímeros de ácidos graxos.

Figura 8 – Esquema representativo da oxidação térmica de um triglicerídeo poli-insaturado.



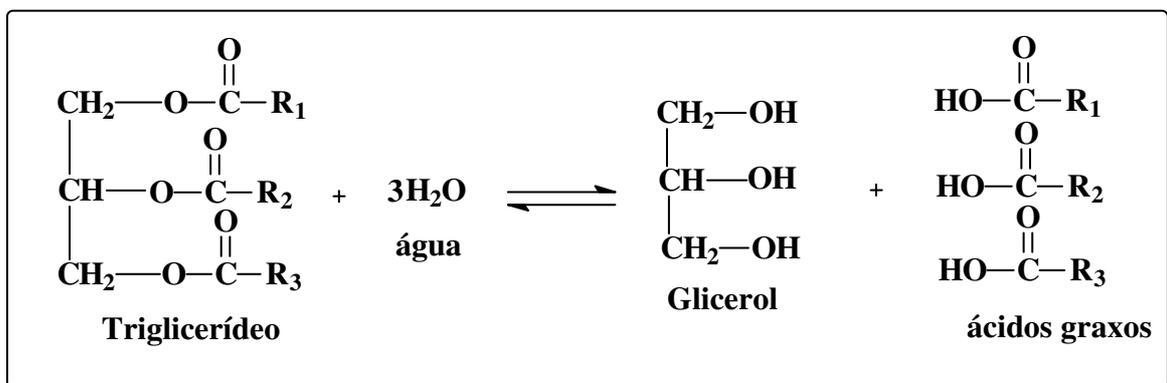


R_1 - Porção triglicerídea; R_2 - Grupo alquila; R_3 - porção alquílica do lipídeo peroxi radical A. R_4 - Porção oxidável.
 Fonte: Luciana Araújo Xavier.

Dependendo da composição em ácidos graxos do óleo, este pode apresentar maior facilidade para a oxidação, estudos indicam que ácidos graxos insaturados são mais suscetíveis a reações de oxidação (KIVEVELE et al., 2011; MCCORMICK et al., 2007; MITTELBACH; GANGL, 2001). Esta facilidade a oxidação dos ácidos graxos insaturados segundo Damodaran, Parkin e Fennema (2008), se deve a baixa energia de dissociação da ligação carbono-hidrogênio do átomo adjacente a dupla, que é 9,0 kcal/mol mais fraca que a energia dissociação da ligação carbono-hidrogênio do átomo não adjacente a dupla. E entre duas dupla é 18 kcal/mol ainda mais fraca. Assim devido a esta menor energia, a remoção do hidrogênio e conseqüentemente a formação do radical na etapa inicial é facilitada, o que torna a oxidação mais rápida para os ácidos graxos insaturados.

Apesar do baixo custo que pode ser atribuído ao biodiesel produzido a partir de OUF, a presença dos compostos de degradação, o aumento da acidez do óleo que é provocada por reações hidrólise (Figura 9), a presença de água proveniente dos alimentos fritos, ou seja, as impurezas resultantes do processo de fritura, estes fatores podem diminuir a qualidade do biodiesel (COSTA NETO et al., 2000). Assim para solucionar estes problemas, muitos trabalhos estudaram a realização de um pré-tratamento do OUF antes da produção de biodiesel, este pré-tratamento visa à redução de acidez, teor de água e partículas em suspensão (BERRIOS et al., 2011; FELIZARDO et al., 2006; LEUNG; GUO, 2006; PATIL; GUDE; DENG, 2009).

Figura 9 – Esquema da reação de hidrólise.



R₁, R₂, R₃- Cadeia hidrocarbônica.
 Fonte: Luciana Araújo Xavier

As alterações sofridas nos óleos durante a fritura podem apresentar vantagens para o biodiesel obtido a partir desta matéria-prima. Um estudo realizado por Knothe e Steidley

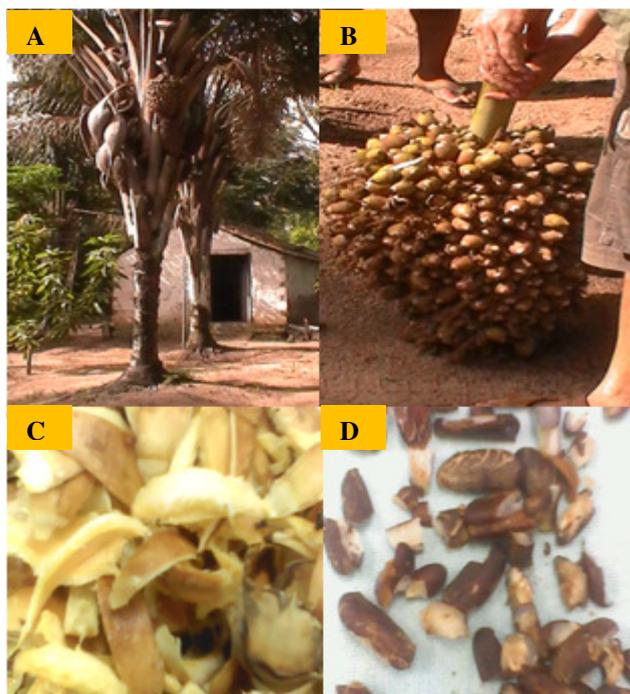
(2009), sobre o perfil em ácidos graxos de 16 óleos antes e após serem submetidos ao processo de fritura, constatou que os óleos submetidos à fritura, apresentaram uma redução dos ácidos graxos insaturados, em consequência das reações de oxidação sofridas por estes ácidos, e um aumento no percentual de ácidos graxos saturados. A redução do percentual de insaturados no OUF pode conferir uma maior estabilidade à oxidação ao biodiesel produzido a partir desta matéria-prima, em relação ao biodiesel obtido do óleo “novo”. Portanto, apesar das impurezas presentes no OUF, estudos apontam que o biodiesel obtido desta matéria-prima, apresenta características semelhantes ao biodiesel obtido de óleos que não foram submetidos ao processo de fritura e tem qualidade requerida para ser substituto ou usado em blendas com o diesel (COSTA NETO et al., 2000).

2.6.2 Óleo de inajá (*Attalea maripa* (Aubl.) Mart.)

A palmeira *Attalea maripa* é nativa do Brasil, podendo ser encontrada em todo o norte da América do Sul, incluindo países como Bolívia, Venezuela, Colômbia e Brasil (HENDERSON; GALEANO; BERNAL, 1995 apud Matos, 2010). O primeiro a descrever a espécie foi o botânico francês Jean Baptiste Christophore Fusée Aublet em 1775, já o gênero *Attalea*, foi transferido em 1844 pelo Alemão Carl Friedrich Philipp von Martius (PALMPEDIA, 2013). Apresenta diversos sinônimos, dos quais o mais usado é *Maximiliana maripa* (Aubl.) Drud., entretanto atualmente observa-se nos trabalhos publicados uma predominância do termo *Attalea maripa* (Aubl.) Mart (ARAÚJO; LEITÃO; MENDONÇA, 2000; MATOS, 2010; SALM, 2005;).

A palmeira *A. maripa* (Figura 10A) cresce em locais de área seca, aberta e tem uma boa adaptação em solos pobres quimicamente, pode atingir até 20 metros de altura (DUARTE, 2009). Os cachos (Figura 10B) contêm em média 2.117 frutos (DUARTE, 2009), seus frutos são compostos por mesocarpo fibroso e viscoso (Figura 10C) quando maduro, uma semente marrom-amarelada (Figura 10D), ocorrendo no período de janeiro a junho ou também podem ser apresentar entre os meses de outubro a dezembro (BEREAU; BENJELLOUN-MLAYAH; DELMAS, 2001). Suas sementes apresentam um alto percentual de óleo, que pode ultrapassar os 60%, fato que enquadra esta oleaginosa como palmeira promissora para o seu aproveitamento sustentável no estado de Roraima (DUARTE, 2009).

Figura 10 - *Attalea maripa* (Aubl.) Mart. A) Palmeira; B) Cachos; C) Mesocarpo e epicarpo; D) Amêndoa.



Fonte: Luciana Araújo Xavier

Em Roraima a palmeira do inajá pode ser observada nas áreas de mata de todo o estado, durante o ano inteiro, e devido a sua produtividade, distribuição e abundância, se mostra como uma fonte promissora de energia renovável. No estado de Roraima, a palmeira do inajá é a de maior ocorrência, sendo encontrada principalmente nos municípios de Mucajaí, Iracema, Cantá, Caracará, Bonfim, Alto Alegre e Amajari (DUARTE, 2008) e apresenta um grande potencial para a produção de óleos, podendo gerar 3.690 litros de óleo por hectare ao ano (DUARTE, 2012), o que representa um alto potencial quando comparado com a soja (400L/ha), o girassol (800L/ha), o milho (160L/ha), ou o algodão (280L/ha) (PETROBIO, 2013). Estes fatores despertaram muito interesse na viabilização econômica do inajá para a produção energética (DUARTE, 2012).

Devido ao grande interesse no potencial oleaginoso, é possível encontrar na literatura a composição química em ácidos graxos do óleo da amêndoa e polpa do inajá (BEREAU; BENJELLOUN-MLAYAH; DELMAS, 2001; BERAU et al., 2003; CORRÊA, 2011; FABRÍCIO, 2010), sendo a polpa a parte que apresenta menor percentual de óleo, que pode variar entre 2-8% (BEREAU; BENJELLOUN-MLAYAH; DELMAS, 2001; CORRÊA et al., 2005). O perfil em ácidos graxos para o óleo da polpa e amêndoa é apresentado na Tabela 1, observa-se uma diferença significativa na composição química destes óleos, o óleo da polpa

apresenta como ácido graxo principal o ácido oléico (C18:1), entretanto o óleo da amêndoa tem como majoritários o ácido láurico (C12:0) e mirístico (C14:0).

Tabela 1- Composição em ácidos graxos dos óleos da polpa e amêndoa de *A. maripa*.

Ácido graxo	<i>Attalea maripa</i> (Aubl.) Mart.	
	Óleo da polpa	Óleo da amêndoa
caprílico (C:8:0)	-	3,8±0,9
capríco (C:10:0)	-	4,0±0,7
láurico (C12:0)	13 ± 0.3	40,5±8,2
mirístico (C14:0)	18.7 ± 0.8	25,4±0,8
palmítico (C16:0)	18.6 ± 0.7	9,0±0,4
esteárico (C18:0)	1.8 ± 0.8	2,4±0,
oléico (C18:1)	41.5 ± 1.5	10,8±2,0
linoléico (C18:2)	5.8 ± 0.2	2,4±2,3

Fonte: BERAU; BENJELLOUN-MLAYAH; DELMAS, 2001

O estudo da *A. maripa* para a produção de biodiesel é frequentemente focado na avaliação de produtividade, propagação e mecanização da produção de mudas (COLLARES, 2012). Entretanto é necessário o estudo das propriedades físico-químicas do biodiesel produzido a partir do óleo da amêndoa de inajá, pois de acordo com Beltrão e Oliveira (2008), as características dos ácidos graxos que compõem a matéria-prima, como comprimento da cadeia hidrocarbônica e número de insaturações, afetam nas propriedades do biodiesel obtido a partir desta matéria-prima, resultando em um biodiesel com propriedades diferentes.

Corrêa (2011) realizou as análises de alguns parâmetros do biodiesel obtido do óleo da amêndoa do inajá, estas propriedades foram ponto de fulgor, massa específica, viscosidade e índice de acidez, e comparou seus resultados com os limites estipulados pela ANP. Este trabalho mostrou um biodiesel que está fora do estabelecido para dois parâmetros, que foram viscosidade com 2,4 mm/s², com valor abaixo do estipulado (3,0-6,0 mm/s²) e para massa específica obteve-se 846,73, também fora do estipulado (850-950 °C). As propriedades do biodiesel que não atendem a resolução da ANP diminuem a qualidade do biodiesel, podendo ocasionar problemas com o uso de biodiesel em motores de ciclo diesel.

2.7 Propriedades das matérias-primas que afetam na qualidade do biodiesel

Em 2010 a mistura de biodiesel ao diesel passou a ser 5% e o governo estuda o aumento deste percentual para 7% até o final de 2013 (BRASILAGRO, 2013). Entretanto

apesar da tentativa do governo para a elevação do percentual do biodiesel adicionado ao diesel, a Federação Nacional do Comércio de combustíveis e de lubrificantes (Fecombustíveis), é contra este aumento. Desde o acréscimo de 5% (B5) em janeiro de 2010, houve um aumento dos relatos de clientes de postos, sobre casos de formação de borra, entupimento de filtros e necessidade mais frequente de manutenção, problemas supostamente causados pela má qualidade do combustível. Diante destes relatos a Fecombustível defende a elevação do percentual, apenas quando os problemas associados ao biodiesel sejam solucionados (BRASILAGRO, 2011).

Os problemas relatados com o uso de biodiesel em motores de ciclo diesel são decorrentes das propriedades do biodiesel, que são afetadas pela composição química da matéria-prima. O biodiesel deve atender alguns parâmetros de qualidade que no Brasil, os seus limites são estipulados pela ANP, dentre estes parâmetros de acordo com Beltrão e Oliveira (2008), alguns são afetados pela composição química da matéria-prima e estão relacionados ao comprimento da cadeia hidrocarbônica e número de insaturações.

Na literatura é possível encontrar diversos trabalhos que tratam sobre a variação dos parâmetros do biodiesel em relação à diferença na composição em ácidos graxos dos óleos e gorduras. Yuan, Yang e Yang (2009), estudaram a massa específica, viscosidade e ponto de fulgor do biodiesel e correlacionaram estas propriedades com as estruturas moleculares dos ésteres metílicos de ácidos graxos. Neste estudo verificou-se que o aumento do comprimento da cadeia hidrocarbônica dos ésteres, diminui a massa específica do biodiesel e aumenta os valores da viscosidade e do ponto de fulgor. A presença de duplas ligações nos ésteres, também afeta nestas propriedades, sendo que o aumento de compostos insaturados diminui a viscosidade e o ponto de fulgor e aumenta a massa específica (DEMIRBAS, 2008; VERDUZCO; RODRÍGUEZ; JACOB, 2012), entretanto a insaturação dos compostos, exerce um efeito menor em comparação ao comprimento da cadeia (YUAN; YANG; YANG, 2009). A estabilidade a oxidação do biodiesel é fortemente afetada pelo grau de insaturação dos ésteres de ácidos graxos, sendo os poli-insaturados os que conferem ao biodiesel uma menor estabilidade a oxidação (DAMODARAN; PARKIN; FENNEMA, 2008; KIVEVELE et al., 2011; MCCORMICK et al., 2007; MITTELBACH; GANGL, 2001).

Todas as propriedades do biodiesel têm valores limites, estes valores no Brasil são estipulados pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), e o não atendimento destas exigências podem acarretar em problemas com o uso de biodiesel nos motores de ciclo diesel, mesmo quando usados como blendas com o diesel do petróleo.

Para a massa específica a ANP estipula valores entre 850 a 900 Kg/m³, valores elevados para este parâmetro podem aumentar o consumo do combustível, de emissão de monóxido de carbono (CO) e de hidrocarbonetos (VALENTE et al., 2011). A viscosidade do biodiesel deve estar situada entre 3 mm²/s e 6 mm²/s, valores fora do especificado podem ocasionar problemas com a operação do equipamento de injeção do combustível, a fluidez e distribuição do combustível, o sistema de lubrificação, combustão e desempenho do motor (DEMIRBAS, 2008; PREDOJEVIC, 2008; VALENTE, et al. 2011). A medida da inflamabilidade é um importante para a segurança no transporte, manipulação e armazenamento do combustível (ENCINAR; GONZÁLEZ; REINARES, 2005), este parâmetro é determinado pelo o ponto de fulgor, que deve apresentar valor no mínimo de 100°C. A estabilidade a oxidação, é um parâmetro importante, pois o biodiesel é submetido a condições de armazenamento por longos períodos e do sistema de combustão, estas condições apresentam ambiente favorável a ocorrência de reações de oxidação, e os produtos resultantes apresentam compostos insolúveis e não totalmente combustíveis, que se depositam e provocam o entupimento do sistema de injeção do combustível do motor (DANTAS, 2010; MA; HANNA, 1999; MITTELBAACH; GANGL, 2001).

Assim, diante das dificuldades apresentadas, o ideal seria uma matéria-prima que contenha a presença de todas estas variáveis, em proporções intermediárias, evitando-se que os problemas decorrentes com elevadas proporções de apenas uma das propriedades citadas acima, estejam presentes no combustível final. Portanto, estudos sobre fontes alternativas para a produção de biodiesel, se intensificam.

2.8 Blendas de óleos vegetais

Como relatado no subitem anterior, à composição química das matérias-primas afetam as propriedades do biodiesel, estas interferências estão relacionadas com as características dos ácidos graxos que compõem a matéria-prima e conseqüentemente o biodiesel obtido a partir desta.

Estudos sobre os parâmetros de biodieseis obtidos de diferentes fontes mostram uma significativa variação nos resultados obtidos para propriedades específicas, quando se modifica apenas as fontes de produção de biodiesel. Estas variações geram uma variedade de biodieseis que podem não atender em sua totalidade os valores estipulados pela ANP (Tabela

2) para um biodiesel de qualidade, ocasionando limitações na sua utilização como blendas com o diesel ou como substituto.

Tabela 2 – Parâmetros do biodiesel e valores estipulados na Resolução 14/2012.

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE
Aspecto	-	LII (1)
Massa específica a 20° C	kg/m ³	850 a 900
Viscosidade cinemática a 40°C	mm ² /s	3,0 a 6,0
Teor de água, máx.	mg/kg	(2)
Contaminação total, máx.	mg/kg	24
Ponto de fulgor, mín. (3)	°C	100
Teor de éster, mín	% massa	96,5
Resíduo de carbono, máx.	% massa	0,050
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,020
Enxofre total, máx.	mg/kg	10
Sódio + Potássio, máx.	mg/kg	5
Cálcio + Magnésio, máx.	mg/kg	5
Fósforo, máx.	mg/kg	10
Corrosividade ao cobre, 3h a 50 °C, máx.	-	1
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	(4)
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02
Glicerol total, máx.	% massa	0,25
Monoacilglicerol, máx.	% massa	0,80
Diacilglicerol, máx.	% massa	0,20
Triacilglicerol, máx.	% massa	0,20
Metanol e/ou Etanol, máx.	% massa	0,20
Estabilidade à oxidação a 110°C, mín.	h	6

(1) Límpido e isento de impurezas, com anotação da temperatura de ensaio.

(2) Será admitido o limite de 380 mg/kg 60 dias após a publicação da Resolução. A partir de 1º de janeiro de 2013 até 31 de dezembro de 2013 será admitido o limite máximo de 350 mg/kg e a partir de 1º de janeiro de 2014, o limite máximo será de 200 mg/kg.

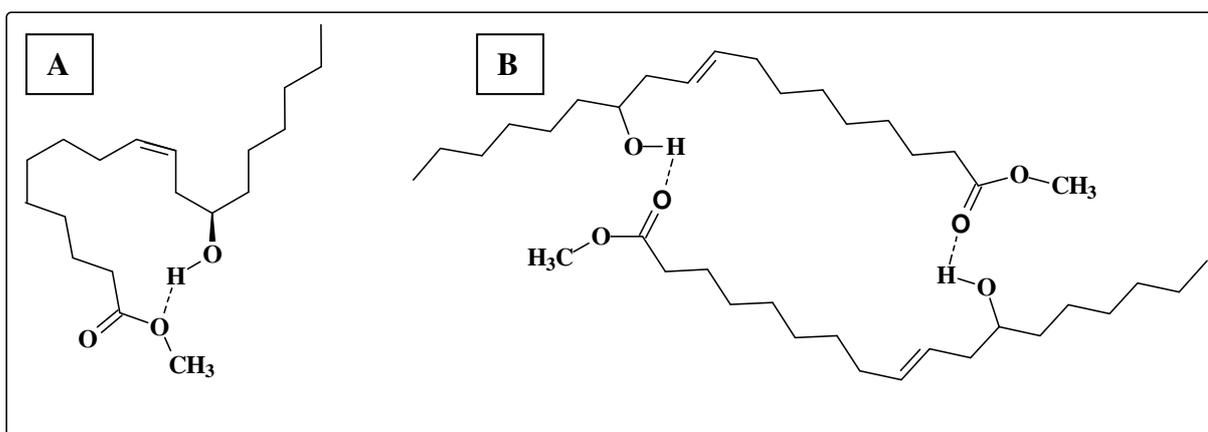
(3) Quando a análise de ponto de fulgor resultar em valor superior a 130° C fica dispensada a análise de teor de metanol ou etanol.

(4) Limites conforme Tabela 3. Para os estados não contemplados na tabela o ponto de entupimento a frio permanecerá 19°C.

Fonte: Resolução ANP N° 14, DE 11.5.2012

Um trabalho realizado por Dantas (2010), verificou que o biodiesel etílico da mamona apresenta uma viscosidade de $14,58 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, enquanto que o biodiesel etílico de soja tem viscosidade de $4,50 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. A elevada viscosidade apresentada pelo biodiesel de mamona é atribuída à presença de hidroxila na estrutura do éster de ácido graxo, que induz ligações de hidrogênio intramolecular (Figura 11: A) e intermolecular (Figura 11: B).

Figura 11 – Éster do ácido graxo ricinoléico (óleo da mamona). A) Intramolecular; B) Intermolecular.



Fonte: Dantas, 2010.

Diferentemente do biodiesel do óleo da mamona, o biodiesel do óleo de soja apresenta uma baixa viscosidade, entretanto sua estabilidade a oxidação é de apenas 2,26 horas, um valor fora do estabelecido pela ANP que é de no mínimo 6 horas, já o biodiesel de mamona apresenta uma estabilidade de 19,74 horas (DANTAS, 2010). Como já comentado em tópicos anteriores, matérias-primas com elevado teor de ácidos graxos poli-insaturados, como é o caso do óleo de soja, que contém como ácidos graxos majoritários o ácido linoléico e linolênico, proporcionam maior suscetibilidade à oxidação.

Para solucionar o problema da estabilidade sem afetar significativamente na viscosidade pode-se usar matérias-primas ricas em ácidos graxos saturados, como é o caso do óleo de dendê que apresenta viscosidade de $4,5 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ e estabilidade a oxidação de 19 horas (CAVALCANTE et al., 2011). Apesar do biodiesel do óleo de dendê atender para ambas as propriedades os limites estabelecidos para um biodiesel de qualidade, segundo Vasconcelos (2009), os ésteres saturados são mais suscetíveis a cristalização em baixas temperaturas. Desta forma um biodiesel rico em ésteres de ácidos graxos saturados, quando usado em regiões de

climas amenos, resulta na restrição da circulação do combustível pelos filtros e sistemas de alimentação.

Diante da dificuldade de encontrar matéria-prima da qual se obtenha um biodiesel dentro dos parâmetros estabelecidos pela ANP, devido às restrições correspondentes a sua composição química, existe um crescente interesse em investigar as propriedades do biodiesel obtido de misturas de diferentes matérias-primas. Cavalcante et al. (2011), propuseram a blenda de óleo de palma (dendê), que é rico no ácido graxo saturado palmítico (C16:0), e o óleo de soja rico no poli-insaturado ácido linoléico (C18:2). A blenda destes dois óleos resultou em um biodiesel com estabilidade a oxidação dentro do estipulado para as blendas a partir de 50% de palma em soja, isto ocorreu devido à redução de poli-insaturados e o aumento de saturados provenientes do óleo de palma. Entretanto, para a mesma blenda de 50%, obteve-se um elevado ponto de entupimento de filtro a frio, parâmetro que para o biodiesel de soja puro correspondia a -2°C, e para a blenda de 50% um valor de 7°C, fato que limita seu uso para alguns estados brasileiros durante alguns meses do ano, que estipulam um valor mínimo de 5°C (Tabela 3).

Tabela 3 – Ponto de entupimento de filtro a frio segundo a ANP.

Meses do ano	Unidades da Federação		
	SP - MG - MS	GO-DF - MT -ES - RJ	PR - SC - RS
jan/fev/mar	14°C	14°C	14°C
Abr	12°C	14°C	10°C
mai/jun/jul/ago/set	8°C	10°C	5°C
Out	12°C	14°C	10°C
Nov	14°C	14°C	14°C
Dez	14°C	14°C	14°C

SP – São Paulo; MG- Minas Gerais; MS- Mato Grosso do Sul; GO- Goiás; DF- Distrito Federal; MT- Mato Grosso; ES- Espírito Santo; RJ- Rio de Janeiro; PR- Paraná SC- Santa Catarina; RS- Rio Grande do Sul; jan- janeiro; fev- fevereiro; mar- março; abr- abril; mai- maio; jun- junho; jul- julho; ago- agosto; set- setembro; out- outubro; nov- novembro; dez- dezembro.

Fonte: ANP, 2012.

Dantas (2010), também realizou um estudo sobre blendas de diferentes óleos, utilizando diferentes misturas de óleo de mamona e óleo de soja, entretanto não obteve sucesso, sendo que nenhuma das diferentes proporções usadas resultou em um biodiesel que atenda todas as

especificações. Blendas de sebo bovino e óleo de girassol foram feitas e avaliadas no trabalho realizado por Taravus, Temur e Yartasi (2009), que encontrou bons resultados para a blenda de 60% de óleo de girassol e 40% de sebo bovino, sendo as propriedades de viscosidade cinemática com $4,5\text{mm}^2.\text{s}^{-1}$, ponto de entupimento de filtro a frio de -2°C , ponto de fulgor foi 150°C e massa específica 883Kg.m^3 , todas apresentaram-se dentro do estipulado pela ANP.

As blendas de diferentes óleos, para sanar as deficiências encontradas em seus biodieseis puros, podem ir além de simples misturas de dois tipos de óleos, podendo ser avaliado a mistura de uma variedade de matérias-primas. Freire et al. (2012) realizaram misturas de quatro tipos de matérias-primas, que são óleo de soja, de algodão, de babaçu e de pinhão-manso, obtendo resultados satisfatórios para estabilidade a oxidação e propriedades de fluxo, da mistura correspondente ao percentual de massa/massa de 14,29 pinhão-manso: 42,86 soja: 14,29 algodão: 28,56 babaçu.

Apesar de resultados satisfatórios para o biodiesel obtido de blendas de diferentes matérias-primas, observa-se a necessidade de estudos mais extensos destas blendas, pois as alterações afetam muitas propriedades do biodiesel. Assim, propriedades que em biodiesel puro não atendia as especificações podem ser melhoradas a partir das blendas, mas também, parâmetros que se apresentavam dentro do regulamentado, podem ser afetados negativamente, levando estas propriedades para fora do padrão de qualidade.

3 OBJETIVOS

3.1 GERAL

Este trabalho teve como finalidade estudar as propriedades do biodiesel obtido de diferentes óleos usados de fritura e do biodiesel obtido de óleo da amêndoa de inajá. Além de avaliar a eficiência das misturas destes dois biodieseis em diferentes proporções, com ênfase nas análises das propriedades que são afetadas diretamente pela composição química das matérias-primas.

3.2 ESPECÍFICOS

- I. Sintetizar biodiesel de diferentes óleos usados de fritura e biodiesel do óleo da amêndoa do inajá por meio da reação de transesterificação alcalina por rota metílica.
- II. Preparar blendas de diferentes proporções do biodiesel de óleo de fritura e óleo da amêndoa de inajá.
- III. Determinar a composição química em ácidos graxos do biodiesel dos óleos usados de fritura e do biodiesel do óleo da amêndoa do inajá através da cromatografia a gás equipada com detector de ionização por chama (CG-DIC).
- IV. Avaliar as propriedades do biodiesel de diferentes óleos usados de fritura e correlacionar com sua composição em ácidos graxos.
- V. Determinar o teor em ésteres, glicerina, glicerídeos e o índice de oxidação das blendas de diferentes proporções do biodiesel de óleo de fritura com o do óleo da amêndoa de inajá.
- VI. Avaliar as propriedades do biodiesel de óleo da amêndoa do inajá, do óleo de fritura e da blenda que apresentar melhores resultados para o índice de oxidação.
- VII. Analisar as diferenças obtidas dos biodieseis puros e da mistura dos mesmos e correlacionar com sua composição em ácidos graxos.

4 METODOLOGIA

A metodologia aplicada baseia-se em procedimentos básicos encontrados na literatura para trabalhos relacionados com extração e análise de óleos vegetais, produção e análise do biodiesel obtido destas matérias primas. Optou-se em trabalhar com procedimentos rápidos e que apresentaram bons resultados em trabalhos análogos.

4.1 Coleta

A obtenção das amostras para a execução do procedimento experimental foi realizada em períodos diferentes que compreendem os anos entre 2009 e 2012. Realizou-se a coleta de dois tipos de materiais, o primeiro óleos usados de fritura (OUF) e o segundo frutos do inajá. Para cada amostra aplicou-se o tratamento e armazenamento adequado.

4.1.1 Óleos utilizados de fritura (OUF)

As coletas foram realizadas em uma variedade de estabelecimentos com heterogêneas atividades de fritura e em períodos diferentes de 2009 e 2010. As coletas estabeleceram-se em diferentes tipos de restaurantes, pastelarias, lanchonetes e residências. Realizou-se uma segunda coleta de óleo de fritura em novembro de 2012. Foram fornecidos recipientes limpos com capacidade 1,5 a 2,0L, para o armazenamento do óleo coletado. Os óleos foram identificados com a localidade da coleta para posteriores análises.

4.1.2 Fruto de inajá (*Attalea maripa* (Aubl.) Mart.)

Os frutos do inajá foram coletados, no mês de junho de 2012, nas proximidades do rio Au-Au, na rodovia RR-205 que interliga a cidade de Boa Vista ao município de Alto alegre. O material foi conduzido para o Núcleo de Pesquisas Energéticas (NUPENERG), localizado na Universidade Federal de Roraima. Os frutos foram separados do cacho, acondicionados em sacos plásticos e conservados sob refrigeração em freezer.

4.2 Extração por Soxhlet do óleo da amêndoa de inajá (OAI)

Realizou-se a separação do epicarpo, mesocarpo e pirênios dos frutos do inajá maduro (Figura 12). Os pirênios foram secos em estufa à temperatura de 60°C com circulação de ar por 24 horas.

Figura 12- Preparo dos frutos para extração. A) fruto do inajá maduro; B) Mesocarpo e epicarpo; C) Pirênios.



Fonte: Luciana Araújo Xavier

Realizou-se a preparação da amostra para o processo de extração (Figura 13). Após secos os pirênios foram quebrados por prensa para a separação do endocarpo das amêndoas. As amêndoas foram então trituradas em um misturador e transferidas para um extrator de Soxhlet. Adaptou-se o extrator à um condensador e um balão contendo aproximadamente 2,5L de hexano. O balão contendo o solvente foi aquecido com o auxílio de uma manta aquecedora, após o primeiro refluxo a extração procedeu-se por um período de 6h. O extrato foi seco sob sulfato de sódio (Na_2SO_4), filtrado e evaporado sob vácuo.

Figura 13- Processo para extração do óleo da amêndoa de inajá.



Fonte: Luciana Araújo Xavier

O rendimento médio do óleo extraído foi calculado a partir da massa inicial utilizada em cada extração, de acordo com o cálculo a seguir:

$$\text{Rendimento \%} = (M_f \times 100) / M_i$$

Onde: M_f é a massa final e M_i é a massa inicial.

4.3 Reação de transesterificação por catálise básica

As reações de transesterificação por catálise básica e rota metílica foram realizadas usando 1,6% do catalisador hidróxido de potássio em relação à massa do óleo e razão molar foi de 1:6 óleo/metanol.

As reações para a produção de biodiesel foram realizadas em escala laboratorial em um Biorreator/Fermentador TECBIO (Figura 14) do Laboratório de Biocatálise, do NUPENERG. Aproximadamente 1,5L de cada amostra foram transferidos para um vaso de biorreação com jaqueta (capacidade de 4L). O óleo foi então aquecido a uma temperatura de 40°C e mantido sob agitação constante de 500 rpm. Preparou-se a solução de metóxido de potássio que foi aquecida a uma temperatura de 40°C e transferida para o vaso de biorreação contendo o óleo.

Figura 14- Biorreator/Fermentador TECBIO com capacidade de 4L.



Fonte: Luciana Araújo Xavier

Para as reações em escala de bancada (Figura 15), 100mL do óleo foi transferido para um balão de fundo redondo de 3 bocas (250mL), o balão foi levado a aquecimento em banho-maria à temperatura de 40°C, sob agitação constante. Preparou-se a solução de metóxido de potássio que foi aquecida a uma temperatura de 40°C e transferida para o balão contendo o

óleo. As reações de transesterificação por catálise básica foram acompanhadas por cromatografia em camada delgada (CCD).

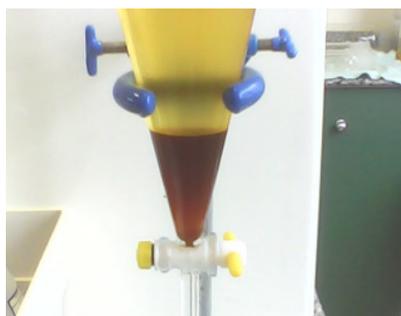
Figura 15- Sistema de transesterificação realizado em escala de bancada



Fonte: Luciana Araújo Xavier

O produto reacional foi transferido para um funil de separação, onde permaneceu sob repouso até a separação das fases por decantação (Figura 16). A glicerina (camada inferior) foi separada dos ésteres metílicos (camada superior).

Figura 16- Separação do biodiesel/glicerina por decantação



Fonte: Luciana Araújo Xavier

A lavagem do biodiesel (ésteres metílicos) procedeu-se em duas etapas:

1. Neutralização do pH: Transferiu-se 20% (v/v) de uma solução aquosa de bicarbonato de sódio a 10% para o funil de separação, agitou-se vigorosamente e deixou-se em repouso para a separação das fases. Descartou-se a fase aquosa (camada inferior) e repetiu-se o procedimento por mais duas vezes.

2. Remoção de traços de bicarbonato de sódio: Transferiu-se 20% (v/v) de água destilada para o funil de separação, agitou-se vigorosamente e deixou-se em repouso para a separação das fases. Descartou-se a fase aquosa (camada inferior) e repetiu-se o procedimento por mais duas vezes.

Após a lavagem o biodiesel foi seco sob sulfato de sódio (Na_2SO_4), filtrado e evaporado sob vácuo. Após a purificação armazenou-se o biodiesel ao abrigo de luz, sob refrigeração e atmosfera saturada com gás nitrogênio (N_2).

4.4 Blendas do biodiesel obtido do óleo da amêndoa de inajá (BOAI) com o biodiesel obtido do óleo de fritura (BOUF)

Realizaram-se misturas do BOAI com o BOUF. A preparação das blendas procedeu-se pela adição de 10, 20, 30, 40, 50% v/v de BOAI em BOUF. As blendas do biodiesel de fritura e de inajá (BFI_X - onde X é o percentual de BOAI na mistura), o BOAI e BOUF posteriormente foram analisados por cromatografia a gás equipada com detector de ionização por chamas, para a quantificação de ésteres, oxidabilidade, glicerina e glicerídeos, sendo posteriormente enviadas para análises das propriedades do biodiesel.

4.5 Derivatização dos óleos pelo método Ce 2-66 (AOCS, 1998 apud SILVA, 2005)

A síntese de ésteres metílicos procedeu-se de acordo com o método Ce 2-66 da AOCS (1998). Prepararam-se os reagentes com 24 horas de antecedência para a realização das reações. Dois reagentes foram utilizados:

- Reagente de saponificação: solução de hidróxido de potássio (KOH) em concentração de 0,5 mol/L em metanol anidro.
- Reagente de esterificação: solução contendo 20g de cloreto de amônia (NH_4Cl) em 100mL de metanol anidro e 30mL de ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4).

Alíquotas de 50 mg de cada amostra foram transferidas para um balão de 25 mL de duas bocas, o balão foi levado a aquecimento em água à temperatura de 70°C, sob vigorosa agitação. Adaptou-se o balão em um condensador (Figura 17) e transferiu-se 4 mL de um reagente de saponificação, o meio reacional permaneceu sob agitação constante por 5

minutos. Esfriou-se e adicionou-se ao mesmo meio, 5 mL do reagente de esterificação, o balão foi submetido novamente à aquecimento sob agitação por mais 5 minutos.

Figura 17- Sistema reacional usado para síntese de ésteres metílicos a partir do método Ce 2-66.



Fonte: Luciana Araújo Xavier

O produto reacional foi transferido para um tubo de ensaio, sendo adicionados 4 mL de solução saturada de cloreto de sódio (NaCl) e 5 mL de éter de petróleo, levou-se a agitação vigorosa em um agitador Vortex. O tubo permaneceu sob repouso até a separação completa das fases, a fase contendo os ésteres metílicos foi separada e submetida as análises cromatográficas.

4.6 Cromatografia em camada Delgada (CCD)

Todas as reações realizadas nos óleos vegetais foram acompanhadas por análise qualitativa de cromatografia em camada delgada (CCD). O procedimento para as CCDs foi descrito por Moura (2007). Para o sistema de eluição (fase móvel) foi usado uma mistura de éter de petróleo, éter etílico e ácido acético glacial, nas proporções de 9:1:0,1, respectivamente. Foram utilizadas placas cromatográficas de vidro com uma fina camada de sílica gel (fase estacionária) e para revelação das placas borrifou-se uma solução sulfocrômica (revelador). As placas foram submetidas a aquecimento, por um soprador serigráfico, para a visualização dos compostos da corrida cromatográfica.

4.7 Cromatografia a gás equipada com detector de ionização por chama (CG-DIC)

Após derivatização as amostras foram submetidas às análises cromatográficas realizadas no laboratório de cromatografia do NUPENERG, localizado na Universidade Federal de Roraima. Para as análises de determinação e quantificação do perfil em ácidos graxos, quantificação em ésteres e quantificação de glicerina e glicerídeos (monoglicerídeos, diglicerídeos e triglicerídeos) utilizou-se um cromatógrafo a gás Shimadzu (modelo CG-2010), equipado com detector de ionização por chamas (Figura 18).

Figura 18- Cromatógrafo a gás equipado com detector de ionização por chama.



Fonte: Luciana Araújo Xavier

4.7.1 Método para determinação e quantificação do perfil em ácidos graxos das amostras

Para o método de determinação e quantificação do perfil em ácidos graxos, o cromatógrafo foi equipado com uma coluna capilar Omegawax 250 (30m x 0,25mm x 0,25 μ m) conectada em um injetor de modo split/splitless. O gás de arraste utilizado foi o gás hidrogênio (H₂) com velocidade linear de 30 cm/sec. A temperatura da coluna foi programada inicialmente a 50°C, permanecendo por 2 minutos, em seguida a temperatura foi elevada a 220°C numa razão de 4°C/min, onde permaneceu por mais 35 minutos. A temperatura do injetor foi de 250°C e do detector de 260°C. O volume de injeção de 1 μ L. A identificação dos picos foi feita por comparação dos tempos de retenção de padrões de ésteres metílicos de ácidos graxos (37FAMES) da Supelco (ANEXO A).

4.7.2 Teor de ésteres EN 14103 (SHIMADZU, 2012)

Para a realização desta análise, pesou-se 250mg de cada amostra em frascos de vidro (10mL) e transferiu-se para cada frasco 5mL de uma solução de heptadecanoato de metila (10mg/mL) que foi empregado como padrão interno (PI). Para a quantificação de ésteres o cromatógrafo foi equipado com uma coluna capilar Rtx-wax (30m x 0,25mm x 0.25µm) conectada ao injetor de modo Split/splitless, utilizou-se como gás de arraste o hidrogênio (H₂), o controle de fluxo velocidade linear, modo de injeção Split, razão split 1:50, velocidade linear 45 cm/s. Temperatura do injetor e detector 250 °C e volume de injeção 1 µL. A temperatura da coluna foi programada inicialmente com 120°C permanecendo por 2min, com acréscimo de 10°C/min até 180°C onde permaneceu por 3min e um aumento de 5°C/min até a temperatura final de 230°C por 2min.

O teor de éster foi calculado através da soma de todos os picos de ésteres relacionando-os com o padrão interno C17 conforme equação a seguir:

$$C = \frac{(\sum A) - AEI}{AEI} \times \frac{CEI \times VEI}{m} \times 100\%$$

Onde: $\sum A$ é a somatória das áreas dos picos;

AEI é área do heptadecanoato de metila (mg/mL);

CEI é a concentração do heptadecanoato de metila;

VEI é o volume do heptadecanoato de metila (mL);

M é a massa da amostra (mg).

Os conteúdos dos ésteres dos ácidos graxos, oléico (EO), linoléico (EL) e Linolênico (Eln), foram calculados, a partir das equações:

$$EO = \frac{\text{área EO} \times 100}{(\sum A) - A_{PI}} \quad EL = \frac{\text{área EL} \times 100}{(\sum A) - A_{PI}} \quad Eln = \frac{\text{área Eln} \times 100}{(\sum A) - A_{PI}}$$

Onde: A_{PI} = área do padrão interno;

$\sum A$ é a somatória das áreas dos picos.

4.7.3 Quantificação de glicerina livre e glicerídeos EN14105 (SHIMADZU, 2012)

Para a quantificação preparou-se inicialmente soluções estoques dos padrões interno e quatro soluções para calibração, as quantidades e concentrações utilizadas para o preparo das soluções são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 - Concentrações das soluções estoques e quantidades utilizadas para o preparo das soluções de calibração.

Padrões	Concentrações das soluções estoques (solvente piridina)	Soluções para calibração (quantidades adicionadas das soluções estoques μL)			
		Nº 1	Nº 2	Nº 3	Nº 4
Glicerina	0,5 mg/mL	10	40	70	100
Monoleína	5 mg/mL	50	120	190	250
Dioléina	5 mg/mL	10	40	70	100
Trioléina	5 mg/mL	10	30	60	80
Butanotriol (PI1)	1 mg/mL	80	80	80	80
Tricapina (PI2)	8 mg/mL	100	100	100	100

PI- padrão interno

Fonte: EN14105

Os padrões utilizados nas soluções foram, monoleína (1-mono[*cis*-9-octadecenoil]-rac-glicerol), dioléina (1,3-di[*cis*-9-octadecenoil]glicerol), trioléina (1,2,3-tri[*cis*-9-octadecenoil]glicerol), glicerina, butanotriol e tricapina. Para o preparo das amostras, pesou-se 100mg de cada amostra em um frasco de 10mL, adicionou-se em cada frasco 80 μL da solução estoque do PI1, 100 μL da solução estoque do PI2 e como agente derivatizante 100 μL de *N*-Metil-*N*-(trimetilsilil) trifluoroacetamida. Deixou-se em repouso por 15min a temperatura ambiente e então adicionou-se 8mL de n-heptano.

Para a injeção da amostras e soluções de calibração o cromatógrafo foi equipado com uma coluna capilar HT5 (25m x 0.32mm x 0.1 μm) com liner para “simple on column” conectada ao injetor “on column”, utilizou-se como gás de arraste o hélio, modo de injeção direto, velocidade linear 50 cm/s. Injetor com temperatura programada inicialmente de 60°C, permanecendo por 1min um acréscimo de 20°C/min até 380°C onde permaneceu por 3min. Temperatura do detector 400°C e volume de injeção 1 μL . A temperatura da coluna foi programada inicialmente com 65°C permanecendo por 1min, com acréscimo de 15°C/min até 170°C um aumento de 8°C/min até 270 e 15°C/min até 390 onde permaneceu por 9min.

O conteúdo de glicerídeos totais foi calculado conforme equação a seguir:

$$\text{Glicerina livre} + (0,255 \times \text{monoglicerídeo}) + (0,146 \times \text{diglicerídeo}) + (0,133 \times \text{triglicerídeo})$$

4.8 Caracterização do biodiesel obtido da transesterificação por catálise básica

Todas as especificações do biodiesel obtido das diferentes amostras de óleos usados de frituras (OUF) foram determinadas pelo Laboratório de Pesquisas e Ensaios de Combustíveis (LAPEC) da Universidade Federal do Amazonas (UFAM), sob responsabilidade técnica do

Prof. Dr. Jamal da Silva Charar, e os resultados foram avaliados e emitidos pela gerente técnica Joely de Lima Melo. Os parâmetros avaliados foram: massa específica a 20°C foi determinada pelo método NBR 7148 e NBR14065 dada em Kg/m³; viscosidade cinemática dada em mm²/s a 40°C pelo método NBR 10441; ponto de fulgor (°C) pelo método NBR 14598; e estabilidade à oxidação a 110°C, determinado pelo método EN 14112.

Para o biodiesel do óleo da amêndoa de inajá (BOAI), biodiesel do óleo usado de fritura (BOUF) e para o biodiesel da blenda de fritura e inajá 50% (BFI50), as análises foram realizadas no Laboratório de Pesquisa e Análises de Combustíveis (LAPAC) da Universidade Federal do Pará (UFPA), coordenado pelo Prof. Dr. José Roberto Zamian e sob responsabilidade do químico Leyvison Rafael Vieira da Conceição. Os parâmetros avaliados foram: massa específica a 20°C foi determinada pelo método ASTM D 4052 dada em Kg/m³; viscosidade cinemática dada em mm²/s a 40°C pelo método ASTM D 445; ponto de fulgor (°C) pelo método ASTM D 93; índice de acidez em mg KOH/g de óleo determinado por ASTM D 664; Corrosividade ao Cobre, 3h a 50 °C pelo método ASTM D 130; e estabilidade à oxidação a 110°C, determinado pelo método EN 14112.

Os métodos padrões estão listados na resolução da Agência Nacional de Petróleo, Biocombustíveis e Gás Natural (ANP) nº 14, 2012, que defini no Brasil os métodos para análise dos ésteres de ácidos graxos usados em motores de ciclo diesel.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Para atender o objetivo principal deste trabalho, realizaram-se duas etapas de estudo. A primeira etapa foi a produção e análise de biodieseis obtidos de variadas amostras de óleos usados de fritura (OUF) coletados no período de 2009 – 2010. A partir dos resultados obtidos nesta primeira etapa, observamos a necessidade da realização de uma segunda etapa, que foi o estudo do biodiesel obtido do óleo da amêndoa do inajá (BOAI) e de suas misturas com o biodiesel obtido de óleo usado de fritura (BOUF). Nesta seção serão apresentados e discutidos os resultados obtidos de todos os procedimentos realizados nas duas etapas. Para uma melhor compreensão destas análises, optou-se por discutir estes resultados de forma distinta.

5.1 Análises e propriedades dos biodieseis obtidos das 11 amostras de óleo usado de fritura (OUF).

Realizou-se análise cromatográfica para obter o perfil em ácidos graxos das 11 amostras com o intuito de discutir o efeito que o perfil em ácidos graxos, bem como possíveis produtos de degradação termo-oxidativa dos óleos usados de fritura (OUF), podem exercer sobre as propriedades do biodiesel que podem ser diretamente afetadas pela composição química dos óleos, como a presença de compostos saturados e insaturados, compostos de alto peso molecular e compostos voláteis. Estes compostos podem provocar tanto efeitos negativos como positivos dependendo das proporções e da propriedade analisada.

5.1.1 Coleta e aspecto

Realizou-se coletas de óleos usados de fritura (OUF) em diversos estabelecimentos da cidade de Boa Vista, totalizando-se no final 11 amostras (Tabela 5). Obteve-se aproximadamente 2L de cada OUf, as coletas procederam-se em estabelecimentos com variadas atividades de fritura.

O óleo quando submetido ao processo de fritura sofre complexas reações que alteram suas propriedades físicas e químicas, o grau destas mudanças é influenciado pela combinação de série de variáveis na operação de fritura (FRITSCH, 1981). As diferentes atividades nos

forneem uma diversidade de condições do processo de fritura, como, diversos tipos de alimentos submetidos á fritura, temperaturas, tempos de fritura e reposição lipídica.

Tabela 5 - Descrições das amostras de óleos usados de fritura coletados em Boa Vista

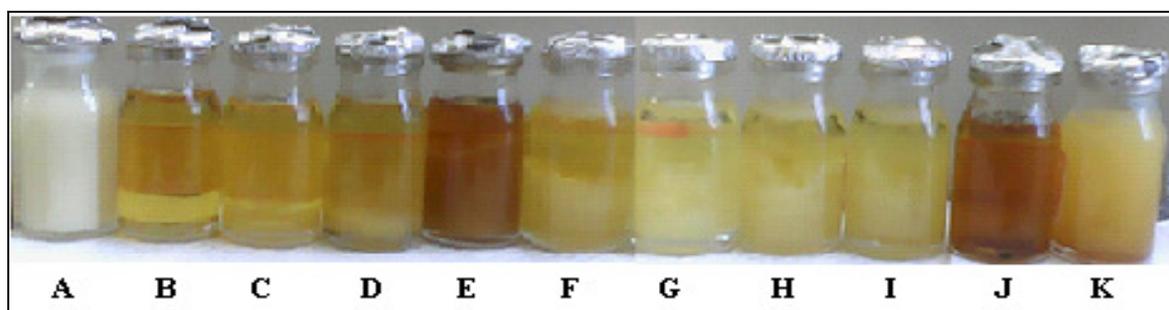
Localidade	Quant.	Código	Descrições
Lanchonetes*	3	A	Óleo obtido de frituras de batatas
		B	Óleo obtido em pastelaria
		C	Óleo obtido de fritura de salgados
Restaurantes*	2	D	Óleo obtido de restaurante Self-Service
		E	Óleo obtido de restaurante especializado em fritura de peixe
Residências*	5	F	Óleo obtido de fritura de porco
		G	Óleo de fritura de variados alimentos
		H	Óleo de fritura de variados alimentos
		I	Óleo de fritura de variados alimentos
Empresa	1	J	Óleo de fritura de variados alimentos
		K	Óleo obtido em empresa especializada em fritura de salgados congelados

*Óleos foram coletados em diferentes lanchonetes, restaurantes e residências.

Fonte: Luciana Araújo Xavier.

As alterações nos OUF são facilmente notadas em suas características físicas, principalmente o escurecimento (Figura 19), resultante da transferência de pigmentos dos alimentos, e óleos com altos graus de insaturados provocam reação de isomerização que geram duplas conjugadas levando a maior absorção de luz azul provocando o aumento das cores laranja e marrom (LIMA; GONÇALVES, 1994).

Figura 19- Óleos usados de fritura coletados em Boa Vista



A- Óleo obtido de frituras de batatas; B- Óleo obtido em pastelaria; C- Óleo obtido de fritura de diversos salgados; D- Óleo obtido de restaurante Self-Service; E - Óleo obtido de restaurante especializado em fritura de peixe; F - Óleo obtido de fritura de porco; G, H, I e J- óleos obtidos em diferentes residências; K- Óleo obtido em empresa especializada em fritura de salgados congelados.

Fonte: Luciana Araújo Xavier.

5.1.2 Micro-reações e perfil em ácidos graxos dos óleos usados de fritura

Realizou-se uma micro-reação específica para a obtenção rápida de ésteres metílicos para a análise cromatográfica de seus perfis em ácidos graxos. Os resultados obtidos para este processo, bem como para as análises são apresentados.

5.1.2.1 Micro-reações método Ce 2-66 (AOCS, 1998 apud SILVA, 2005)

As micro-reações realizadas pelo o método Ce 2-66, são aplicáveis para a síntese de ésteres metílicos a partir de gorduras, óleos e ácidos graxos. A metodologia implica na destruição completa ou parcial de grupos como, epóxi, hidroperoxi, hidroxilas, ciclopropenilo, ciclopropilo e ácidos graxos acetilénicos. Esta micro-reação permite uma rápida derivatização (15min), possibilitando que os ésteres metílicos das amostras sejam analisados, em um curto período de tempo, evitando a degradação do produto obtido.

O método Ce 2-66, consiste em uma micro-reação que se procede em duas etapas, sendo a primeira uma reação de saponificação para a obtenção do sal de potássio e glicerol, seguida de uma esterificação para a obtenção de ésteres, que utiliza cloreto de amônia e ácido sulfúrico em metanol. Durante a reação ocorre a formação de ácido clorídrico, que aumenta a eficiência do reagente e abranda as condições reacionais (LOPES, 1983). As reações resultaram em aproximadamente 15 mg de cada amostra que foram posteriormente analisadas por cromatografia a gás, para a obtenção de seus perfis em ácidos graxos.

5.1.2.2 Perfil em ácidos graxos das amostras

A composição em ácidos graxos das 11 amostras de óleos usados de fritura (OUF), determinados por CG-DIC, encontra-se no APÊNDICE A. Na Tabela 6, são apresentados os percentuais dos principais ésteres metílicos encontrados nas amostras de OUF. Os ésteres de maior proporção encontrados consistem em ésteres metílicos dos ácidos graxos, palmítico (C16:0), esteárico (C18:0), oléico (C18:1), linoléico (C18:2) e α -linolênico (C18:3n3). Os ésteres metílicos minoritários somam em média 3,14% e não determinados (ND) somam em média 3,32%. Observa-se que as 10 amostras de B a K apresentam em sua composição o éster do ácido linoléico (C18:2) como majoritário variando entre 40,46-52,44%, seguido do éster do ácido oléico com variação de 21,54-29,11%.

Tabela 6- Percentual dos principais ésteres metílicos das 11 amostras de óleo de fritura.

Amostras	Ésteres metílicos de ácidos graxos (%)								
	C16:0	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3n3	∑Min.	ND	∑EAGS	∑EAGI
A	39,10	4,60	44,64	8,25	0,17	2,32	0,92	45,53	53,55
B	13,22	3,70	26,67	45,62	2,55	3,15	5,09	18,37	76,54
C	12,45	3,41	22,15	50,56	4,15	2,62	4,68	17,21	78,11
D	12,02	3,37	22,72	49,03	5,30	3,92	3,57	17,10	79,22
E	13,53	3,62	23,53	47,55	4,73	3,51	3,31	18,75	77,94
F	13,34	5,31	25,02	45,16	4,55	3,54	3,10	20,26	76,64
G	11,56	3,13	21,54	52,44	6,30	2,08	2,95	15,73	81,32
H	14,73	4,54	26,81	43,85	4,07	3,24	2,78	20,90	76,32
I	12,76	4,39	27,02	44,84	4,38	3,62	2,98	19,42	77,60
J	14,90	4,84	29,11	40,46	3,79	4,00	2,88	21,20	75,92
K	12,14	3,70	23,41	49,87	4,34	2,57	4,04	17,30	78,66

ND- Não determinado; ∑Min.- somatório dos constituintes minoritários; ∑EAGS- somatório dos ésteres dos ácidos graxos saturados; ∑EAGI- somatório dos ésteres dos ácidos graxos insaturados. A- Óleo obtido de frituras de batatas; B- Óleo obtido em pastelaria; C- Óleo obtido de fritura de salgados; D- Óleo obtido de restaurante self-service; E - Óleo obtido de restaurante especializado em fritura de peixe; F - Óleo obtido de fritura de porco; G, H, I e J- óleos obtidos em diferentes residências; K- Óleo obtido em empresa especializada em fritura de salgados congelados.

Fonte: Luciana Araújo Xavier.

Os óleos vegetais de uso comercial em processos de frituras são comumente obtidos de fontes como soja, milho, canola e girassol. Como pode ser visto na Tabela 7, estes óleos apresentam em sua constituição química, altos teores de ésteres poli-insaturados.

Tabela 7- Composição em ácidos graxos majoritários de óleos comerciais

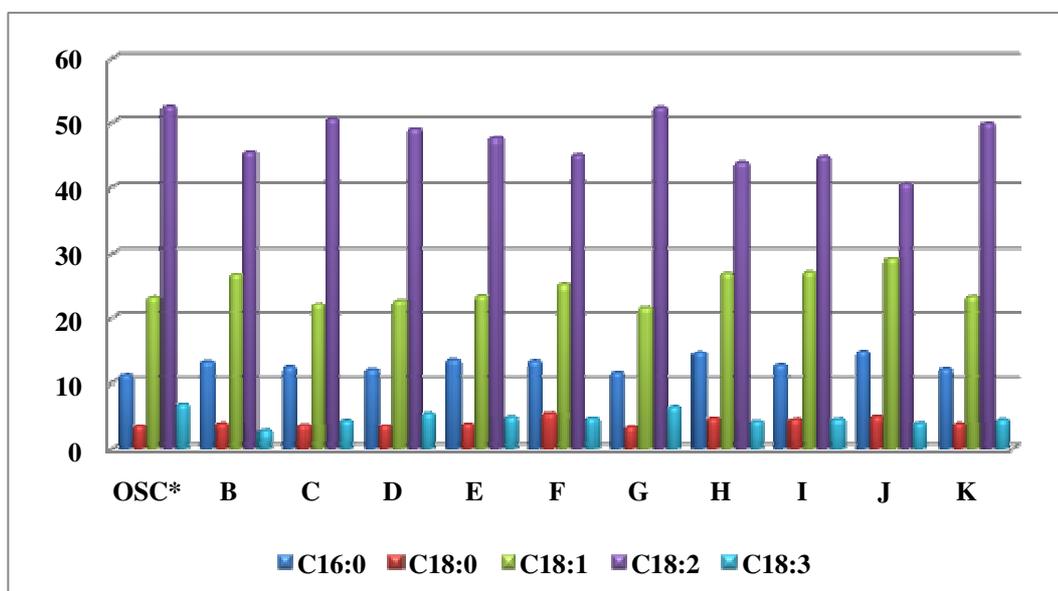
Óleos comerciais	Composição em ácidos graxos (%)				
	C16:0	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3
Canola	5,3	2,4	61,0	19,6	7,2
Girassol	6,1	3,1	30,0	57,9	0,5
Milho	11,8	2,1	35,5	46,6	1,4
Soja	11,2	3,3	23,3	52,6	6,7

Fonte: PRADOS, et al. (2012)

Analisando o perfil em ácidos destes óleos, conclui-se que as amostras de B-K de OUF obtidas neste trabalho podem ser oriundas do óleo de soja. Na Figura 22 encontra-se o perfil de ésteres dos OUF e do óleo de soja. Observa-se que os óleos oriundos do processo de fritura apresentaram uma redução no percentual dos ésteres dos ácidos graxos insaturados (EAGI), linolênico (C18:3), linoléico (C18:2), e conseqüentemente um aumento nos ésteres dos ácidos graxos mono-saturados e saturados (EAGS), palmítico (C16:0) e oléico (C18:1). Este resultado esta de acordo com o estudo realizado por Knothe e Steidley (2009), que

analisaram o perfil em ácidos graxos de 16 óleos antes e após serem submetidos ao processo de fritura e verificaram uma redução de EAGI e um aumento no percentual de EAGS para os óleos usados em fritura. Estudos mostram que ácidos graxos insaturados são mais suscetíveis a reações de oxidação (KIVEVELE et al., 2011; MCCORMICK et al., 2007; MITTELBAACH; GANGL, 2001). Durante a fritura o óleo é exposto a varias condições tais como, altas temperaturas, contato com água dos alimentos, contato com o próprio alimento, fato que provoca algumas reações termo-oxidativas que geram a variação no percentual de EAGI e EAGS.

Figura 20- Percentual em ácido graxo das amostras de OUF em relação ao óleo de soja comercial.



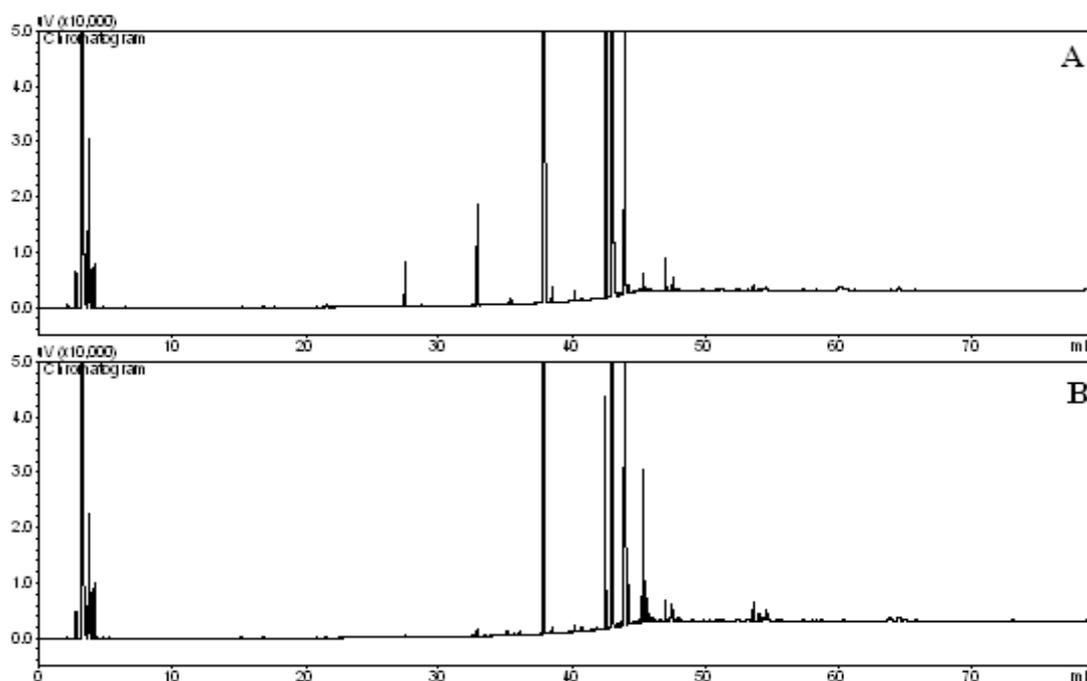
OSC- Óleo de soja comercial. B- Óleo obtido em pastelaria; C- Óleo obtido de fritura de salgados; D- Óleo obtido de restaurante Self-Service; E - Óleo obtido de restaurante especializado em fritura de peixe; F - Óleo obtido de fritura de porco; G, H, I e J- óleos obtidos em diferentes residências; K- Óleo obtido em empresa especializada em fritura de salgados congelados.* Fonte: PRADOS, et al. (2012)

Fonte: Luciana Araújo Xavier

É importante ressaltar que apesar das amostras de G á K terem sido obtidas de residências, apresentam entre si uma grande variação no percentual de ésteres, dentre todos os óleos estudados, a amostra G obteve o maior percentual de C18:2 enquanto que a amostra J obteve o menor percentual para o mesmo éster. Segundo Knothe e Steidley (2009), estas alterações são de naturezas aleatórias, podendo ser mais expressivas em algumas amostras e em outras não, fato que ressalta o alto grau de influência do processo de fritura na composição química do óleo vegetal.

Além da variação nas proporções dos ésteres metílicos dos OUF, observa-se nos cromatogramas das diferentes amostras (ANEXO B), a presença de picos de menores proporções que não foram identificados pela comparação com o padrão 37FAMES da Supelco (ANEXO A). As reações pelas quais o óleo é exposto podem levar à produção de compostos de degradação como peróxidos, aldeídos, cetonas, radicais livres, ácidos graxos trans e outros (MEDONÇA et al., 2008). Na Figura 23, são apresentados os cromatogramas obtidos pela amostra A e B. A amostra A, apresenta pouca quantidade de picos menores e, portanto obteve um menor percentual de compostos ND totalizando apenas 0,92%, fato que pode ser atribuído ao seu baixo teor de insaturados que confere uma maior estabilidade. Entretanto observa-se que a amostra B, apresenta o maior percentual de compostos ND totalizando 5,09%. Dentre todos os OUF a amostra B, tem um menor percentual de linolênico (C18:3), isto pode significar uma maior degradação, já que este insaturado é mais suscetível a oxidação térmica e portanto resulta em uma maior quantidade de compostos de degradação que não puderam ser identificados. Diante disso os compostos não determinados (ND) nas amostras podem representar os compostos de degradação térmica.

Figura 21- Cromatogramas de ésteres metílicos obtidos para as amostras A (óleo obtido de frituras de batatas) e B (óleo obtido em pastelaria).



Fonte: Luciana Araújo Xavier

Entre as 11 amostras analisadas observa-se um diferente perfil em ácidos graxos para a amostra A, que apresentou como majoritário o éster do ácido oléico (C18:1) com 44,64% e o éster do ácido palmítico (C16:0) com 39,10%. Em sua composição obteve um alto teor de EAGS exibindo um percentual de 45,22% e para EAGI 53,85%. Para as demais amostras (B-K), o percentual para EAGS variam entre 19,79-24,36% e para EAGI a variação fica entre 72,65-75,50%. A amostra A apresentou duas fases como pode ser observado na Figura 24, a fase inferior se apresenta na forma sólida, do qual pode ser atribuído seu alto teor de saturados.

Figura 22- Óleo obtido de frituras de batatas (Amostra: A), apresenta duas fases.

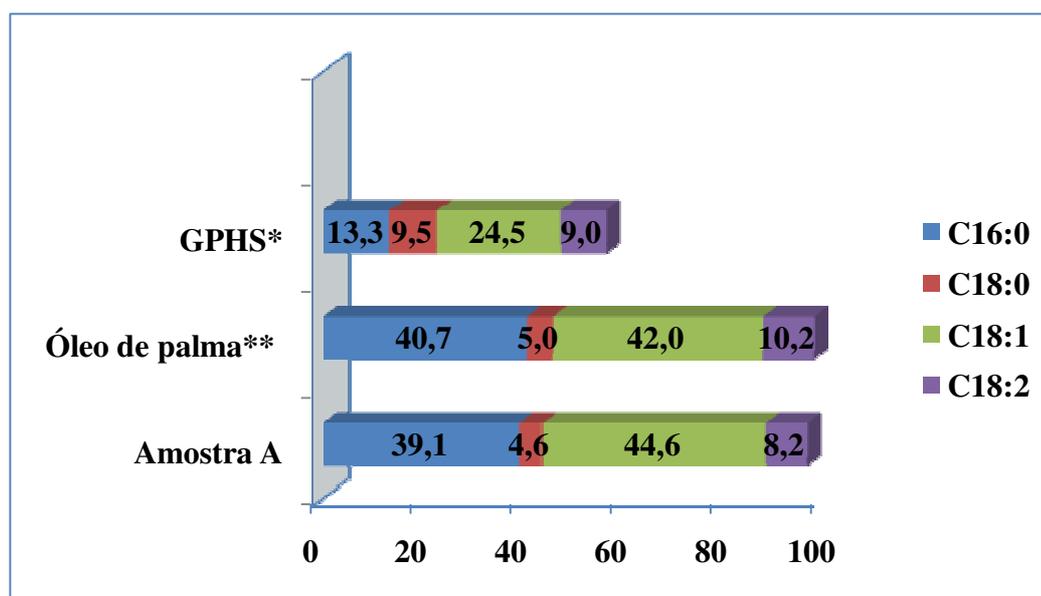


Fonte: Luciana Araújo Xavier

O elevado conteúdo de EAGS, na amostra A pode indicar possivelmente o uso de gordura vegetal hidrogenada, no processo de fritura. A gordura vegetal hidrogenada é usada em processos de fritura, pois fixa o aroma e sabor nos alimentos, além de ser altamente estável a degradação térmica (CAPRILES; ARÊAS, 2005). Entretanto estudos sobre gordura vegetal se intensificam devido aos prováveis efeitos negativos no organismo, estes efeitos devem-se a presença de altas concentrações de ácidos graxos na configuração E (AGE), principalmente o elaídico (C18:1E) (SANIBAL; MANCINI FILHO, 2004). A fim de diminuir o consumo de gordura E na dieta humana, o óleo de palma, está sendo utilizado como substituto para a gordura hidrogenada, pois contém características similares à gordura vegetal, entretanto com um menor teor de AGE (WINTER, 2006). Na Figura 25, pode-se ver a comparação do perfil em ácidos graxos da amostra A, com o perfil em ácidos da gordura parcialmente hidrogenada de soja e do óleo de palma. Observa-se uma maior similaridade entre a composição da amostra A com o óleo de palma, percentuais próximos para o éster do

ácido palmítico (C16:0) e éster do ácido oléico (C18:1), sugere o provável o uso deste óleo no processo de fritura.

Figura 23- Comparação do perfil de ácidos graxos majoritários dos óleos de palma e OUF da amostra A e da gordura parcialmente hidrogenada de soja.



GPHS- Gordura parcialmente hidrogenada de soja. Amostra A- Óleo obtido de frituras de batatas.
 *Fonte: SANIBAL; MANCINI FILHO, 2004; ** Fonte: GRIMALDI; GONÇALVES; ANDO, 2005.
 Fonte: Luciana Araújo Xavier.

5.1.3 Transesterificação por catálise básica

As reações de transesterificação foram realizadas em escala laboratorial para a obtenção de 1L de biodiesel de cada amostra, para realização das análises de suas propriedades.

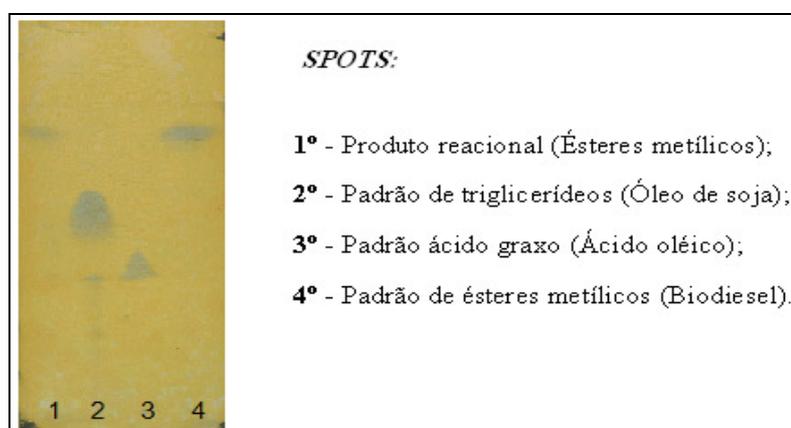
As condições reacionais utilizadas neste trabalho para a produção de biodiesel são comumente recomendadas. Em se tratando da razão álcool e óleo 1:6, ou seja, em excesso (OLIVEIRA et al., 2005), o catalisador básico, que proporciona uma maior velocidade da reação, sendo o KOH um bom catalisador, pois facilita a separação das fases glicerol e éster, obtendo um maior rendimento quando se utiliza concentrações acima de 1,5% (LEUNG; GUO, 2006). Algumas condições de transesterificação apresentam-se bastante variadas na literatura, como a temperatura que alterna entre 40-60°C (ÇAYLI; KÜSEFOGLU, 2008; OZSEZEN; CANAKCI, 2010) e tempo reacional que pode ultrapassar 1h (OLIVEIRA et al., 2005). Para este trabalho as condições de temperatura e tempo reacional foram otimizadas,

sendo as reações acompanhadas por análise qualitativa de cromatografia em camada delgada (CCD).

As amostras de OUF, não passaram por processo de purificação para a realização da transesterificação por catálise básica. Durante o processo de fritura o óleo é exposto a reações químicas, que resultam na formação de compostos de degradação, como, hidroperóxidos, aldeídos, cetonas e ácidos graxos livres que alteram suas propriedades físicas e químicas (BERRIOS et al., 2010). Apesar da presença de compostos derivados da degradação termo-oxidativa dos óleos, as reações realizadas no biorreator/fermentador não apresentaram maiores problemas, obtendo a conversão dos triglicerídeos em seus ésteres em um tempo de 30 minutos. Esta informação está fundamentada na análise qualitativa de CCD, que nos permitiu verificar a completa conversão dos triglicerídeos em seus ésteres metílicos.

As CCDs dos produtos reacionais (Figura 20), foram realizadas por análises comparativas com padrões de triglicerídeos (óleo de soja), ácido graxo (ácido oléico) e ésteres metílicos (biodiesel de soja), representados nos *spots* 2, 3 e 4 respectivamente. Observa-se no *spot* 1 que representa o produto reacional, a presença de uma mancha com mesmo fator de retenção (R_f) encontrado na mancha obtida no *spot* 4 (padrão de ésteres metílicos), conclui-se portanto que houve a conversão dos triglicerídeos em seus ésteres metílicos. A ausência de manchas com mesmo R_f da mancha apresentada no *spot* 2 padrão de triglicerídeos e mesmo R_f apresentado no *spot* 3 padrão de ácido graxo livre, indica que a reação foi completa e que o produto reacional apresenta baixos teores destes componentes.

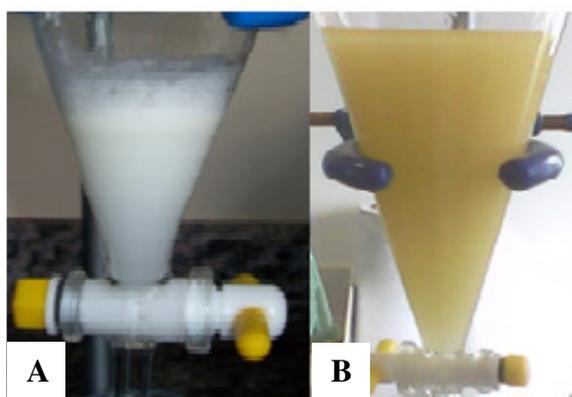
Figura 24- Placa cromatográfica representativa para as reações de transesterificação.



Fonte: Luciana Araújo Xavier

As impurezas obtidas da degradação de óleos podem prejudicar as reações de transesterificação por catálise básica, que requer matérias primas com baixo teor de ácidos graxos livres, fosfatídeos e água (SUAREZ, et al., 2009). A presença de ácidos graxos livres, para a reação de transesterificação por catálise básica, tem efeitos negativos, quando em presença de água pode ocasionar a reação de saponificação (Figura 21A), que dificulta a separação da glicerina dos ésteres metílicos de ácidos graxos (EMAG), diminuindo o rendimento (LEUNG; GUO, 2006). Durante a lavagem do biodiesel (Figura 21B) não houve a formação de sabão, fato que sugere um baixo conteúdo de ácidos graxos livres e água no produto final.

Figura 25- Lavagem do biodiesel. A) Com a formação de sabão; B) Sem a formação de sabão.



Fonte: Luciana Araújo Xavier

5.1.4 Propriedades do biodiesel

Para as propriedades do biodiesel, trabalhamos com, massa específica, ponto de fulgor, estabilidade à oxidação, viscosidade cinemática, que foram determinados e listados na Tabela 8. Estas propriedades comumente são relacionadas com a composição em ácidos graxos do biodiesel, pois são parâmetros influenciados pelas as características dos ácidos graxos, como o comprimento da cadeia hidrocarbônica, quantidades de duplas, configurações E e Z. Entretanto é importante ressaltar que o biodiesel obtido de óleos usados de fritura, apresenta em sua composição química, compostos derivados da degradação térmica, que influenciam nestas propriedades, podendo o grau desta influência ser maior ou menor dependendo da quantidade e tipo destes compostos ou até mesmo do parâmetro estudado.

Tabela 8 - Propriedades analisadas do biodiesel, obedecendo às especificações estabelecidas na Resolução ANP nº 14/2012.

Amostras	Propriedades do biodiesel			
	Massa específica a 20°C	Ponto de Fulgor	Viscosidade cinemática a 40°C	Estabilidade à oxidação a 110°C
A	873,4 Kg/m ³	120°C	4,8 mm ² /s	7,29 h
B	893,8 Kg/m ³	124°C	5,6 mm ² /s	0,92 h
C	893,0 Kg/m ³	136°C	5,8 mm ² /s	0,79 h
D	881,9 Kg/m ³	126°C	4,5 mm ² /s	2,59 h
E	883,0 Kg/m ³	126°C	4,5 mm ² /s	1,45 h
F	879,4 Kg/m ³	138°C	4,3 mm ² /s	2,24 h
G	881,8 Kg/m ³	128°C	5,5 mm ² /s	2,73 h
H	881,0 Kg/m ³	106°C	5,0 mm ² /s	2,65 h
I	880,4 Kg/m ³	118°C	4,3 mm ² /s	2,76 h
J	880,5 Kg/m ³	120°C	4,7 mm ² /s	2,03 h
K	889,2 Kg/m ³	134°C	5,3 mm ² /s	1,95 h
Resolução ANP N° 14	850 a 900 Kg/m ³	100°C (mínimo)	3,0 a 6,0 mm ² /s	6 h (mínimo)

A- Óleo obtido de frituras de batatas; B- Óleo obtido em pastelaria; C- Óleo obtido de fritura de salgados; D- Óleo obtido de restaurante Self-Service; E - Óleo obtido de restaurante especializado em fritura de peixe; F - Óleo obtido de fritura de porco; G, H, I e J- óleos obtidos em diferentes residências; K- Óleo obtido em empresa especializada em fritura de salgados congelados.

Fonte: Luciana Araújo Xavier.

A coloração do biodiesel não é um parâmetro para qualidade do biodiesel, entretanto de acordo com ANP o aspecto deve ser límpido e isento de impurezas. Embora o biodiesel obtido de óleo usado de fritura apresente uma coloração escura, todas as amostras estão em conformidade com o estabelecido pela ANP para o aspecto.

Apesar das variações no perfil de ácidos graxos, o biodiesel satisfaz para as características de massa específica, ponto de fulgor e viscosidade cinemática, as especificações contidas no Regulamento Técnico ANP nº4/2012, estabelecidas na Resolução ANP nº 14/2012. Para estabilidade à oxidação, apenas a amostra A esta em conformidade com as especificações. A seguir serão apresentados e discutidos detalhadamente os resultados obtidos para as propriedades dos biodieseis obtidos.

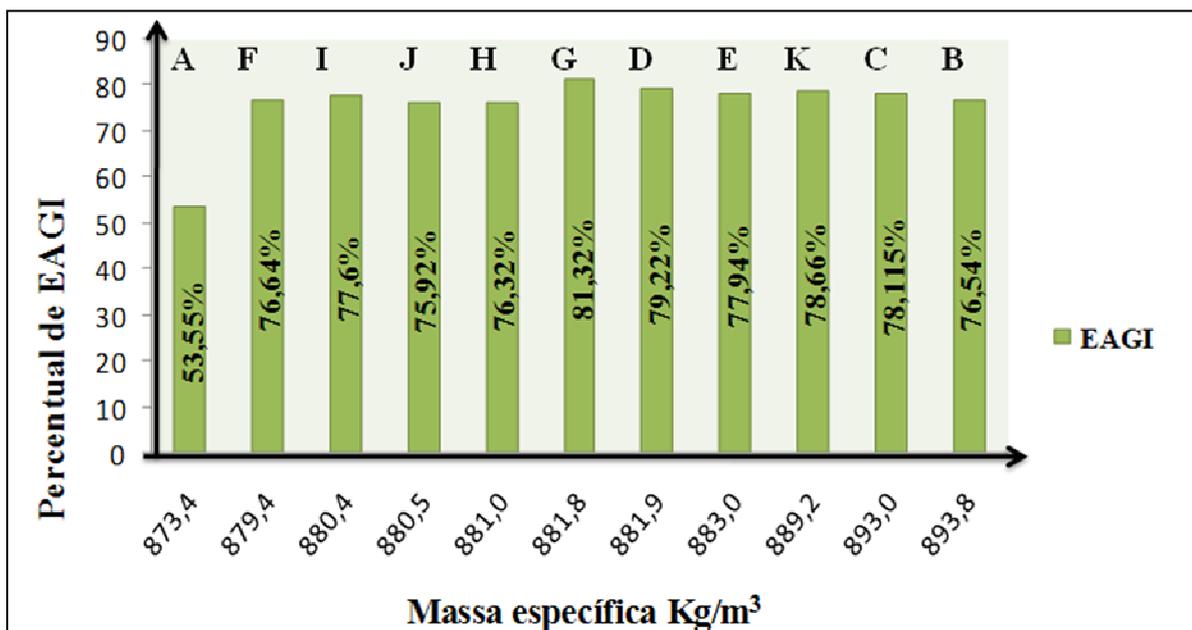
5.1.4.1 Massa específica a 20°C

Para as amostras analisadas os valores de massa específica a 20°C ficaram entre 873,4 e 893,8 Kg/m³. O estabelecido para um biodiesel de qualidade varia entre 850 a 900 Kg/m³,

valores para massa específica elevados pode resultar no aumento do consumo de combustível, de emissões de monóxido de carbono (CO) e de hidrocarbonetos (VALENTE, et al., 2011).

A amostra A, apresentou a menor massa específica, estabelecida em $873,4 \text{ Kg/m}^3$, estando $6,0 \text{ Kg/m}^3$ abaixo da amostra F com massa específica de $879,4$, que obteve o segundo menor valor. Como mencionado em tópicos anteriores à amostra A, apresenta um perfil em ácidos graxos com baixo teor de insaturados, do qual se pode atribuir à menor massa específica obtida. Este resultado está em conformidade com os obtidos por Verduzco, Rodríguez e Jacob (2012), que compararam a massa específica dos ésteres de C8:0 a C22:1 e observaram que esta propriedade é diretamente proporcional ao grau de insaturações e inversamente proporcional ao aumento do peso molecular. Na Figura 26 é apresentada uma correlação entre a massa específica e o percentual em ésteres de ácidos graxos insaturados (EAGI), onde observa-se que a amostra F que tem 76,64% de EAGI apresentou massa específica de $879,4 \text{ Kg/m}^3$, um valor menor quando comparado com a amostra I que apresentou $880,4 \text{ Kg/m}^3$, este aumento na massa específica da amostra I já era esperado, pois quando comparada com a amostra F, apresenta maior percentual em EAGI, correspondente a 77,60%.

Figura 26 - Correlação de massa específica com o percentual de ésteres de ácidos graxos insaturados.



A- Óleo obtido de frituras de batatas; B- Óleo obtido em pastelaria; C- Óleo obtido de fritura de salgados; D- Óleo obtido de restaurante Self-Service; E - Óleo obtido de restaurante especializado em fritura de peixe; F - Óleo obtido de fritura de porco; G, H, I e J- óleos obtidos em diferentes residências; K- Óleo obtido em empresa especializada em fritura de salgados congelados; EAGI- Ésteres de ácidos graxos insaturados.

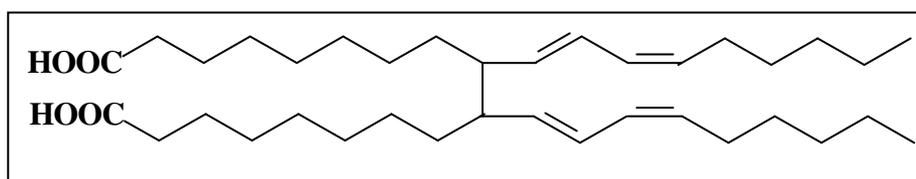
Fonte: Luciana Araújo Xavier.

Entretanto, observa-se que apesar de a amostra J ter 75,92% de EAGI, ou seja, menor teor de insaturados que as amostras F e I, esta amostra apresentou maior massa específica, correspondente a 880,5 Kg/m³. Portanto a correlação do percentual de EAGI com a massa específica não foi verdadeira para todos os casos.

É importante considerar outros parâmetros para avaliar a massa específica, principalmente quando as variações na composição química em ácidos graxos das amostras são pequenas. Estudos relacionados com a massa específica do biodiesel apontam que este parâmetro depende do conteúdo de glicerídeos (BERRIOS, et al., 2011), da composição em ácidos graxos e compostos com alto peso molecular (VERDUZCO; RODRÍGUEZ; JACOB, 2012), quantidade de catalisador e razão molar de metanol (ALPTEKIN; CANAKCI; SANLI, 2012; PREDOJEVIC, 2008). As amostras de óleos usados de frituras (OUF) foram submetidas à transesterificação utilizando-se as mesmas quantidades de catalisador e razão molar de metanol para todas as amostras, portanto espera-se que estas variáveis não influenciem significativamente nas diferenças entre a massa específica das amostras. Assim a variação pode ser atribuída, aos compostos de alto peso molecular como, resíduos de glicerina que podem estar presentes no produto final dependendo da eficiência do processo de lavagem, e glicerídeos, que são resultantes da reação incompleta. Posteriormente serão apresentados e discutidos resultados que apontam que o processo de produção e purificação do biodiesel aplicados neste trabalho, não isenta as amostras destes subprodutos.

Outros compostos de alto peso molecular resultantes da oxidação do óleo durante a fritura podem estar presentes no biodiesel. A polimerização que é uma das reações que pode ocorrer durante a oxidação resulta em compostos com alta massa molecular (DANTAS, 2010). Chrislopoulou e Perkins (1989) isolaram e caracterizaram dímeros formados no óleo de soja submetido a condições de fritura. Damodaran, Parkin e Fennema (2008) também citaram a ocorrência da polimerização com a formação de dímeros de ácidos graxos (Figura 27) que ocorrem na etapa de terminação da oxidação lipídica. O conjunto destas variáveis justifica as diferentes massas específicas, encontradas para as amostras estudadas.

Figura 27– Dímero do ácido graxo linoléico que pode ser produzido na etapa de terminação da oxidação lipídica.



Fonte: Damodaran, Parkin e Fennema (2008)

5.1.4.2 Viscosidade cinemática a 40°C

A viscosidade é uma propriedade que afeta a operação do equipamento de injeção do combustível, a fluidez e distribuição do combustível, o sistema de lubrificação, combustão e desempenho do motor (DEMIRBAS, 2008; PREDJEVIC, 2008; VALENTE, et al. 2011).

As amostras analisadas apresentaram viscosidade cinemática entre 4,3 a 5,8 mm²/s (Tabela 9). Para este parâmetro não houve uma grande diferença entre as amostras em relação à amostra A, que contém um alto teor de ésteres de ácidos graxos saturados, aproximadamente 46%. Devido esta diferença na composição, esperava-se uma viscosidade mais elevada para a amostra A em relação às demais amostras, pois estudos relatam o aumento da viscosidade com o acréscimo do comprimento da cadeia de ésteres e o decréscimo com o aumento de duplas ligações (DEMIRBAS, 2008; VERDUZCO; RODRÍGUEZ; JACOB, 2012).

Tabela 9 – Viscosidades cinemáticas obtidas para as 11 amostras de óleo usado de fritura.

Amostras	Viscosidade cinemática a 40°C
A	4,8 mm ² /s
B	5,6 mm ² /s
C	5,8 mm ² /s
D	4,5 mm ² /s
E	4,5 mm ² /s
F	4,3 mm ² /s
G	5,5 mm ² /s
H	5,0 mm ² /s
I	4,3 mm ² /s
J	4,7 mm ² /s
K	5,3 mm ² /s
Resolução ANP N° 14	
3,0 a 6,0 mm ² /s	

A- Óleo obtido de frituras de batatas; B- Óleo obtido em pastelaria; C- Óleo obtido de fritura de salgados; D- Óleo obtido de restaurante Self-Service; E - Óleo obtido de restaurante especializado em fritura de peixe; F - Óleo obtido de fritura de porco; G, H, I e J- óleos obtidos em diferentes residências; K- Óleo obtido em empresa especializada em fritura de salgados congelados.

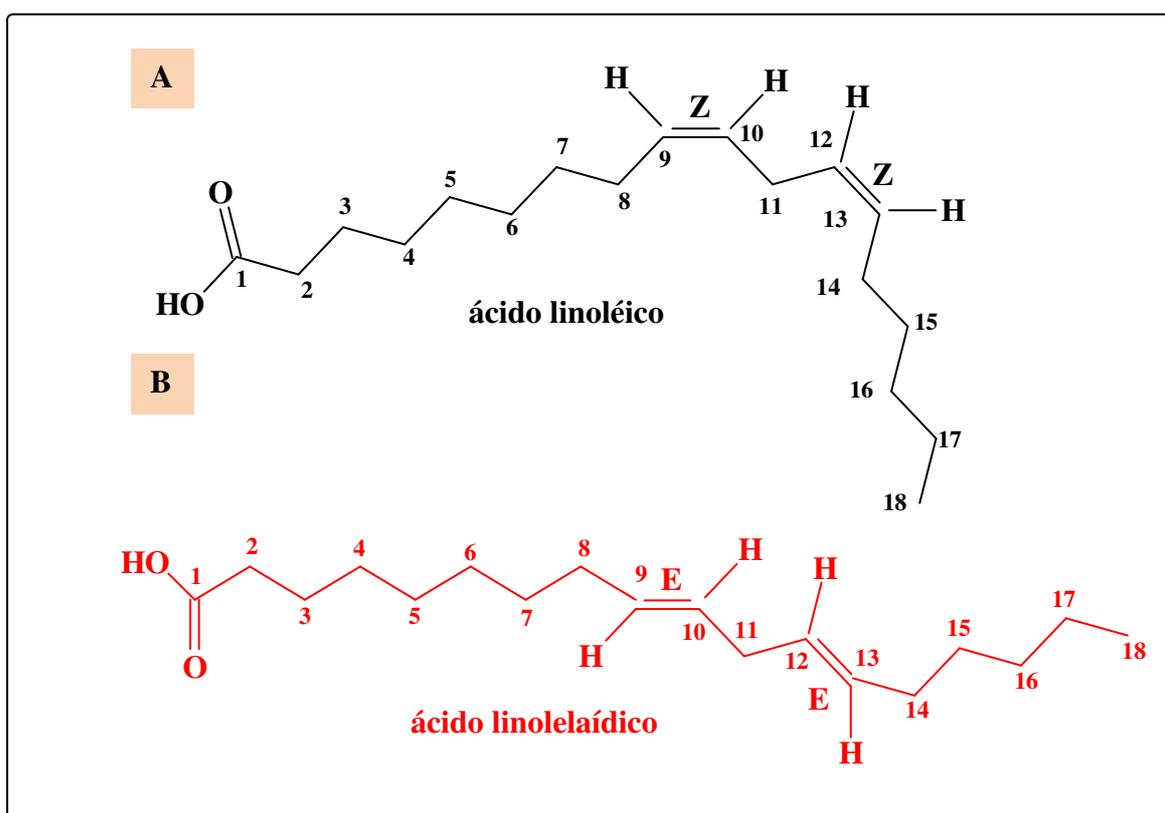
Fonte: Luciana Araújo Xavier.

Ao analisar a viscosidade do biodiesel obtido de óleo usado de fritura (BOUF), não foi possível correlacionar esta propriedade com a composição em ácidos graxos, mesmo quando se compara amostras com perfis em ácidos graxos extremamente diferentes, como no caso da amostra A em relação às demais. Estudos mostram que a presença de compostos de alto peso molecular e de ácidos graxos livres que são resultantes da degradação térmica do óleo,

acarretam um aumento na viscosidade dos óleos (BERRIOS et al., 2010; DEMIRBAS, 2008; KNOTHE; STEIDLEY, 2009).

Com o processo de fritura alguns ácidos graxos na configuração *Z* convertem-se em seus isômeros *E* (ROMERO; CUESTA; MUNIZ, 2000). A presença destes compostos, também afeta na viscosidade. Segundo Demirbas (2008) e Verduzco, Rodríguez e Jacob (2012) a configuração *Z* apresenta uma curva (Figura 28: A) que dificulta à aproximação das moléculas enfraquecendo as interações intermoleculares diminuindo consequentemente a viscosidade, a configuração *E* não apresenta esta curva (Figura 28: B), ocasionando desta forma um aumento da viscosidade.

Figura 28- Ácidos graxos presentes nos óleos usados de fritura. A) Ácidos graxos na configuração *Z*. B) Ácidos graxos na configuração *E*.



Fonte: Luciana Araújo Xavier

Diante dos resultados apresentados, vimos que não foi possível uma estimativa da viscosidade apenas em relação ao perfil em ácidos graxos das amostras, assim acredita-se que os demais compostos presentes no produto final exerçam mais influência sobre esta propriedade.

5.1.4.3 Ponto de fulgor

É um parâmetro importante para a segurança no transporte, manipulação e armazenamento do combustível (ENCINAR; GONZÁLEZ; REINARES, 2005). O ponto de fulgor (PF) mede a inflamabilidade do combustível, é o ponto no qual o combustível produz vapores inflamáveis, que ao entrar em contato com ar, faísca ou chama podem, iniciar a queima (YUAN; YANG; YANG, 2009).

Segundo um estudo realizado por Yuan, Yang e Yang (2009), o ponto de fulgor decresce levemente com o acréscimo das insaturações, entretanto observa-se que o aumento do comprimento da cadeia hidrocarbônica exerce um efeito maior, em componentes individuais o ponto de fulgor é diretamente proporcional ao aumento do comprimento da cadeia hidrocarbônica. Observa-se na Tabela 10 que o ponto de fulgor não apresentou uma boa correlação com, o total de ésteres de cadeia longa, a amostra D obteve o maior percentual de ésteres de cadeia longa, entretanto não apresentou o maior ponto de fulgor.

Tabela 10 – Ponto de fulgor das 11 amostras de óleo usado em frituras, relacionado com o total de ésteres de cadeia longa.

Amostras	\sum EAGS + EAGI de 20 a 24 carbonos	Ponto de fulgor
A	0,88%	120°C
B	1,97%	124°C
C	1,64%	136°C
D	2,00%	126°C
E	1,98%	126°C
F	1,64%	138°C
G	0,97%	128°C
H	1,56%	106°C
I	1,50%	118°C
J	1,38%	120°C
K	1,44%	134°C

EAGS- Ésteres dos Ácidos graxos Saturado; EAGI- Ésteres dos Ácidos graxos Insaturado. A- Óleo obtido de frituras de batatas; B- Óleo obtido em pastelaria; C- Óleo obtido de fritura de salgados; D- Óleo obtido de restaurante Self-Service; E - Óleo obtido de restaurante especializado em fritura de peixe; F - Óleo obtido de fritura de porco; G, H, I e J- óleos obtidos em diferentes residências; K- Óleo obtido em empresa especializada em fritura de salgados congelados.

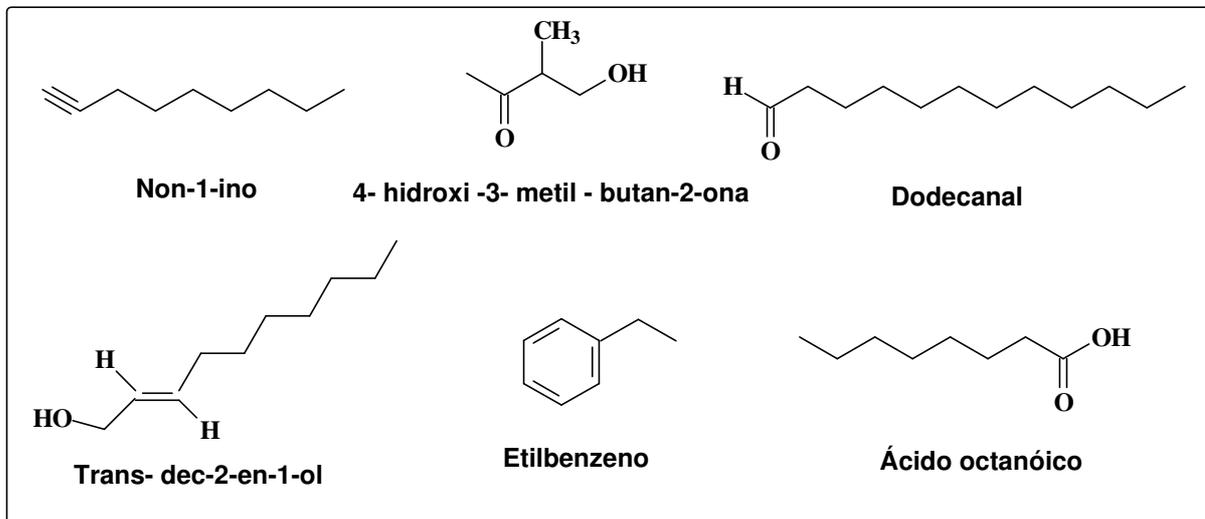
Fonte: Luciana Araújo Xavier.

A presença de compostos voláteis e inflamáveis diminui o ponto de fulgor do biodiesel, de acordo com Felizardo et al. (2006) um acréscimo de apenas 0,5% de metanol

residual da reação de transesterificação leva um decréscimo de 50°C no ponto de fulgor do biodiesel.

Durante o processo de fritura os óleos sofrem reações que alteram suas características físicas e químicas, são notórias as mudanças sensoriais, como o sabor e aroma desagradáveis. O odor característico de óleos usados de fritura é decorrente de compostos voláteis produzidos da oxidação lipídica. Osawa (2009) estudou a presença de compostos voláteis na oleína de palma utilizada na fritura de frango cru empanado, as análises foram feitas por cromatografia em fase gasosa-olfatométrica, apesar de a oleína apresentar maior resistência à oxidação, foi possível a percepção de 135 compostos voláteis, dos quais se identificaram 31, entre aldeídos, cetonas, alcoóis e ácidos carboxílicos (Figura 29). A presença destes compostos pode diminuir o ponto de fulgor, entretanto apesar destas variáveis, os biodieseis obtidos apresentaram um ponto de fulgor dentro do estabelecido na Resolução da ANP nº14, que determina um mínimo de 100°C.

Figura 29 – Representação de alguns compostos voláteis que podem ser encontrados nos óleos usados de fritura.



Fonte: Luciana Araújo Xavier.

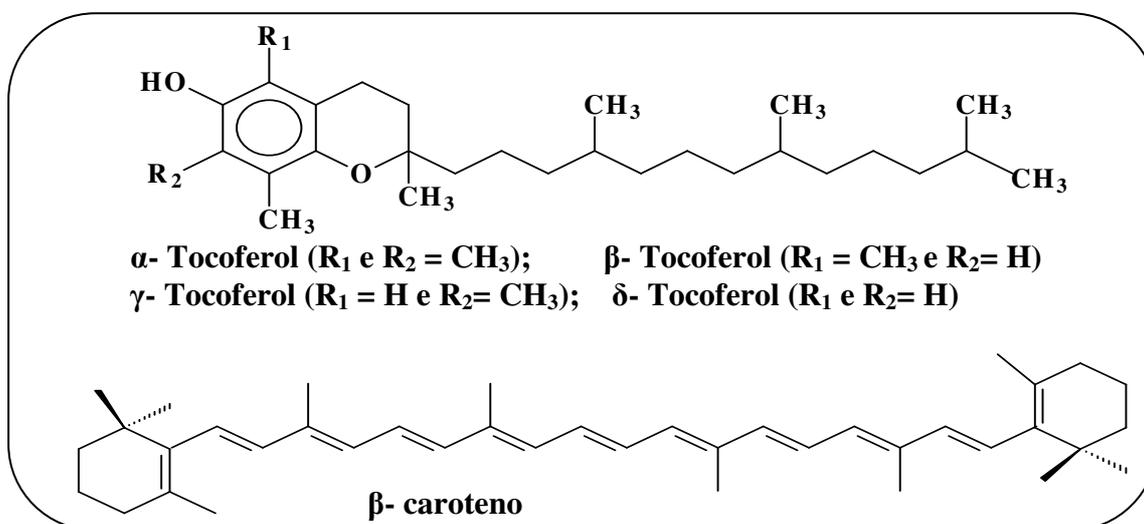
5.1.4.4 Estabilidade à oxidação a 110°C

A estabilidade a oxidação, é entendida como a resistência do biodiesel à reação de oxidação quando exposto a duas condições que podem favorecer a sua degradação, que são: O armazenamento que o expõe a condições de temperaturas moderadas, luz e ar, e o sistema de combustíveis do veículo que submete o biocombustível a condições de superiores

temperaturas e pressão (DANTAS, 2010). As condições de armazenamento por longos períodos e do sistema de combustão, acarretam em reações de oxidação e polimerização que resultam na formação de compostos insolúveis e não totalmente combustíveis, que conseqüentemente se depositam e provoca o entupimento do sistema de injeção do combustível do motor (DANTAS, 2010; MA; HANNA, 1999; MITTELBAACH; GANGL, 2001).

A estabilidade a oxidação das amostras de B a K ficaram, entre 0,79 e 2,76 horas, estes valores estão fora do estabelecido pela ANP que determina o mínimo de 6 horas. A amostra A, foi a única que se apresentou dentro do limite, obtendo uma estabilidade a oxidação de 7,29h. A baixa estabilidade a oxidação das amostras, não é afetada fortemente pelo fato destes óleos terem sido submetidos a processos de fritura, Melo (2009) encontrou uma estabilidade a oxidação de 0,69h para o biodiesel metílico do óleo de soja, assim, mesmo para um óleo não submetido ao processo de fritura, a estabilidade a oxidação foi inferior em comparação as obtidas neste trabalho. Os óleos contém naturalmente anti-oxidantes, tais como tocoferóis e carotenóides (Figura 30), estes podem ocorrer em quantidades variadas, dependendo da matéria-prima e do processo tecnológico aplicado, sendo o processo de fritura um fator que diminui os anti-oxidantes que são consumidos durante o processo (MITTELBAACH; GANGL, 2001). Este fator poderia diminuir a estabilidade a oxidação dos óleos usados em processos de fritura, entretanto observa-se que a composição em ácidos graxos exerce uma maior influência neste parâmetro.

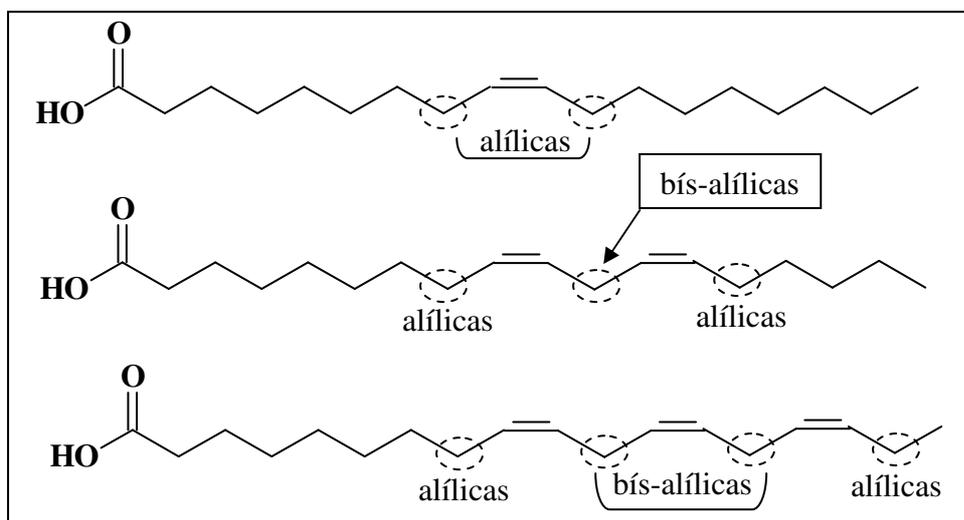
Figura 30- Anti-oxidantes naturais que podem ser encontrados em diversos óleos vegetais.



Fonte: Luciana Araújo Xavier.

Dependendo da sua composição química o óleo pode ser mais suscetível a reações de oxidação, um alto conteúdo de ácidos graxos insaturados resulta em uma baixa estabilidade a oxidação (KIVEVELE et al., 2011; MITTELBAACH; GANGL, 2001). De acordo com McCormick et al. (2007), os ácidos graxos insaturados sofrem reação de oxidação nas posições alílicas (Figura 31), em relação à dupla ligação e os poli-insaturados apresentam maior grau de oxidação, devido às posições bís-alílicas (Figura 31) que são ainda mais suscetíveis a oxidação. Portanto, a maior estabilidade a oxidação do biodiesel obtido pela amostra A, confirma o pressuposto de que um menor conteúdo de ésteres de ácidos graxos insaturados resulta em uma maior estabilidade à oxidação.

Figura 31 – Posições alílicas e bís-alílicas suscetíveis à reação de oxidação.



Fonte: Luciana Araújo Xavier

5.1.5 Considerações parciais

O estudo dos biodieseis obtidos dos diferentes óleos usados de fritura permitiu verificar a correlação entre as propriedades do biodiesel com seu perfil em ácidos graxos. Observou-se, que apesar de trabalhos na literatura relatarem influências do comprimento da cadeia, grau de insaturação, configurações das ligações sobre as propriedades do biodiesel que foram aqui estudadas, quando se trata de óleos que sofreram degradação pelo processo de fritura é importante levar em consideração os compostos de degradação formados. Estes compostos podem afetar de diferentes formas as propriedades do biodiesel, dependendo da proporção, tipo de composto e propriedade estudada. A presença de compostos de degradação mesmo em pequenas quantidades dificulta a correlação das propriedades do biodiesel com seu perfil em ácidos graxos, estes compostos devem exercer maior influência quando se trabalha com amostras que apresentam composição em ácidos graxos semelhantes.

As 11 amostras de óleos usados de frituras estudadas apresentaram as propriedades de massa específica, viscosidade e ponto de fulgor, dentro das especificações contidas no, Regulamento Técnico ANP nº4/2012. Para a estabilidade a oxidação apenas a amostra A apresentou-se dentro das especificações estabelecidas para um biodiesel de qualidade, esta amostra apresentou uma composição com elevado teor em ácidos graxos saturados. As demais amostras apresentaram uma estabilidade à oxidação abaixo do estabelecido, entretanto devido à redução de ácidos graxos insaturados que são mais suscetíveis a oxidação o óleo utilizado de fritura pode apresentar estabilidade a oxidação maior que óleos refinados.

O óleo usado de fritura apresenta-se como uma boa matéria-prima para produção de biodiesel, pois é uma matéria-prima alternativa, viável economicamente, com alto potencial de produção, já que dos três bilhões de litros de óleo destinados a fins alimentícios, apenas 1% tem a destinação correta, assim mais de 2,900 bilhões de litros de óleo são descartados anualmente no Brasil (ECÓLEO, 2013). E apesar de não atender todos os requisitos exigidos para um biodiesel de qualidade, apresenta características semelhantes ao biodiesel obtido de óleos refinados.

O nosso grupo de pesquisa é atuante no estudo de matéria- prima para a produção de biodiesel e investiga óleos de origem vegetal, como os de inajá, pupunha e girassol, e ainda o óleo de peixe. Dentre estas matérias destaca-se o óleo da amêndoa de inajá que exhibe algumas vantagens, como seu alto potencial oleaginoso variando entre 40- 60%, o manejo da palmeira apresenta benefícios, pois há uma boa adaptação em solos pobres quimicamente, havendo

grande abundância dessas palmeiras nas áreas desmatadas pelo homem. Esta espécie ainda apresenta um grande potencial energético, podendo produzir mais de 3.500 litros de óleo por hectare (DUARTE, 2009), o que representa um alto potencial quando comparado com a soja (400L/ha), o girassol (800L/ha), o milho (160L/ha), ou o algodão (280L/ha) (PETROBIO, 2013). Entretanto, ainda é escasso estudos sobre o biodiesel produzido a partir do óleo de inajá.

Um estudo prévio sobre algumas propriedades do biodiesel obtido do óleo da amêndoa de inajá (OAI) foi realizado por Corrêa (2011), integrante do nosso grupo de pesquisa, este estudo apontou bons resultados para as propriedades de ponto de fulgor e índice de acidez deste biodiesel, entretanto os parâmetros de viscosidade e massa específica ficaram fora do estabelecido pela ANP. O óleo da amêndoa de inajá (OAI) apresenta um perfil em ácidos graxos com elevado teor de ácidos graxos saturados, além de ácidos graxos de cadeia curta (MOURA et al., 2010), estas características podem trazer benefícios para algumas propriedades do biodiesel, como aumentar a estabilidade à oxidação.

Diante dos resultados obtidos e das discussões referentes aos mesmos, é notório que apesar da diversidade de oleaginosas que apresentam potencial para a produção de biodiesel, ainda há uma série de fatores que dificulta e limita o uso dos óleos obtidos destas matérias-primas para a produção de biodiesel. Deste modo com o intuito de minimizar as limitações apresentadas pelos os óleos usados de fritura e óleo da amêndoa de inajá, e diante da necessidade de resultados mais detalhados sobre o biodiesel obtido do OAI, a segunda etapa deste trabalho visa um estudo sobre as propriedades do biodiesel obtido destes óleos e de suas misturas em diferentes proporções, tendo como finalidade a produção de um biodiesel de qualidade que possa atender os requisitos exigidos pela ANP.

5.2 Análises do biodiesel do óleo da amêndoa de inajá, biodiesel do óleo usado em fritura e das blendas destes dois biodieseis

A seguir seguem os resultados e discussões obtidos dos procedimentos realizados para a obtenção do biodiesel do óleo da amêndoa de inajá (BOAI), o biodiesel do óleo usado de fritura (BOUF) produzido a partir de uma amostra de óleo coletada em 2012, e de suas blendas, além das análises realizadas destes biodieseis. Devido aos problemas relatados para alguns parâmetros do BOUF e também dos problemas citados na literatura sobre as propriedades do BOAI (CORRÊA, 2011), optou-se por realizar blendas destes dois biocombustíveis para análise de suas propriedades. A blenda do biodiesel obtido de fontes com composição químicas tão diferentes pode proporcionar um biodiesel que atenda os requisitos exigidos pela ANP para um biodiesel de qualidade.

5.2.1 Coleta do fruto de inajá (*Attalea maripa* Aublet Drude) e extração do óleo da amêndoa

Foram coletados 2 cachos (Figura 32) de inajá em junho de 2012, além dos cachos coletados diretamente da palmeira do inajá, foram coletados frutos espalhados no solo (Figura 32).

Figura 32- Coleta dos cachos dos frutos do inajá e de frutos espalhados pelo solo



Fonte: Luciana Araújo Xavier

Os frutos de inajá foram conduzidos ao laboratório de apoio do NUPENERG e separados do cacho (Figura 33) para a conservação sob refrigeração em freezer.

Figura 33- Separação dos frutos do inajá do cacho para armazenamento



Fonte: Luciana Araújo Xavier

Após a separação das partes e obtenção das amêndoas, realizaram-se as extrações do óleo. Devido à grande quantidade de frutos e a capacidade do extrator de aproximadamente 2,5L, realizaram-se seis extrações, sendo que para cada extração apenas as quantidades aproximadas de amêndoas a serem extraídas foram separadas do epicarpo, mesocarpo e endocarpo, estas separações foram realizadas na semana de extração. Os períodos de armazenamento das sementes de inajá afetam negativamente no rendimento do óleo extraído. Fabrício (2010) verificou que frutos com longos períodos de armazenamento apresentam um baixo teor de umidade, propiciando o dessecamento das sementes principalmente quando separadas do epicarpo e mesocarpo. Assim foram realizadas seis extrações obtendo-se um total de 1,800L de óleo da amêndoa de inajá (OAI).

O rendimento médio obtido para extrações do OAI foi 38% ($\pm 3,6$), este percentual apresenta-se próximo dos resultados da literatura que variam entre 40-60% de rendimento do OAI (CORRÊA, et al., 2005; FABRÍCIO, 2010; MOURA, et al., 2010). Diferentes rendimentos para a extração do OAI são esperados, fatores como condições do fruto, do meio de coleta e até do processo de extração afetam no rendimento final do óleo extraído. Um fator que diminui o rendimento é a predação dos frutos por bruquídeos, besouros que se alimentam de semente. Além deste fato é importante salientar que é desconhecido o estágio de germinação dos frutos coletados diretamente dos cachos de inajá, bem como, os coletados sobre o solo. Estudos sobre o potencial oleífero do inajá, em diferentes estádios de germinação, mostram diferenças no percentual oleaginoso, sendo as sementes quiescentes, ou seja, que em condições de ambiente favoráveis podem germinar, são as que apresentam um maior percentual oleaginoso podendo obter até 72% de rendimento (FABRÍCIO, 2010).

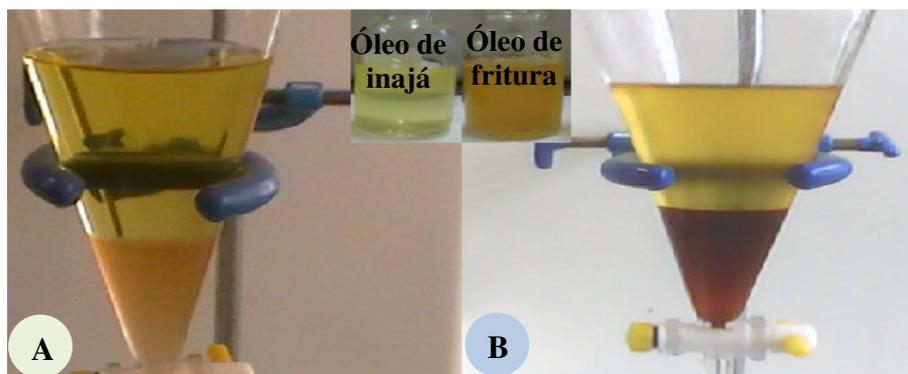
5.2.2 Reação de transesterificação

Para a obtenção do biodiesel do óleo da amêndoa de inajá (BOAI), do biodiesel do óleo usado de fritura (BOUF) e das blendas destes dois biocombustíveis, realizaram-se reações em escala de bancada e em escala laboratorial. As reações em escala de bancada proporcionam o uso de pequenas quantidades de óleo, ideal para suprir as quantidades necessárias para as análises cromatográficas. Para as análises das propriedades do biodiesel, necessita-se de aproximadamente 1L de biodiesel de cada amostra, para atender esta necessidade, realizou-se reações em escala laboratorial.

As reações em escala de bancada e em escala laboratorial foram realizadas com as mesmas proporções do reagente transesterificante e mesma temperatura. Entretanto o tempo reacional obtido para a reação de escala de bancada foi de 40 minutos, já para a reação em escala laboratorial foi de 30 minutos. As reações em escala laboratorial foram realizadas em um biorreator/fermentador que proporciona condições controladas de temperatura, permanecendo constante durante todo o andamento reacional, além de uma agitação constante e com velocidade de rotação acima da alcançada na escala em bancada. Uma boa agitação facilita a homogeneização do óleo com os reagentes, as melhores condições reacionais proporcionadas pelo o biorreator/fermentador, reduziram o tempo reacional da transesterificação.

Na Figura 34, observam-se visualmente diferenças nas colorações do biodiesel e glicerina obtidos do OAI e do OUF. O óleo de inajá com cor amarelo claro apresenta um biodiesel de cor amarelo claro e glicerina com coloração clara (Figura 34: A), porém óleo de fritura com cor laranja proporciona um biodiesel de cor amarelo escuro e glicerina com coloração escura (Figura 34: B). Como já mencionado anteriormente as reação de isomerização que ocorrem no óleo, geram duplas conjugadas, fato que provoca o aumento das cores laranja e marrom no óleo (LIMA; GONÇALVES, 1994) e conseqüentemente no biodiesel obtido. Entretanto, embora estas diferenças, a coloração do biodiesel não é um parâmetro para qualidade do biodiesel, e não afeta no aspecto, que deve ser límpido e isento de impurezas para estar em conformidade com o estabelecido pela ANP. Esta informação é baseada nos resultados positivos para este parâmetro, obtido pelas análises dos 11 biodieseis de óleo de fritura, estudados anteriormente.

Figura 34- Biodiesel e glicerina obtido da transesterificação por catálise básica. A) biodiesel (camada superior) e glicerina (camada inferior) obtido do óleo de inajá. B) biodiesel (camada superior) e glicerina (camada inferior) obtido do óleo de fritura.



Fonte: Luciana Araújo Xavier

5.2.3 Análises por Cromatografia a gás equipada com detector por ionização por chama (CG-DIC)

As análises cromatográficas foram realizadas para obtenção do perfil em ácidos graxos do óleo usado de fritura (OUF) e óleo da amêndoa do inajá (OAI). Além desta análise, dois parâmetros do biodiesel foram realizados por CG-DIC, que foram o teor de ésteres, glicerina livre e glicerídeos. As técnicas usadas foram realizadas por métodos analíticos recomendados tanto pela norma europeia (EN14214), quanto pela brasileira (ANP, 2012), os métodos foram obtidos por notas de aplicação da Shimadzu. O método EN14103 usado para quantificação do teor de ésteres, também permitiu a quantificação dos ésteres de ácidos graxos oléico, linoléico e linolênico. A quantificação destes ácidos graxos insaturados foi utilizada para obtenção da oxidabilidade do biodiesel do óleo da amêndoa de inajá (BOAI), do biodiesel do óleo usado em fritura (OUF) e das blendas destes dois biodieseis. O método EN14105 permitiu quantificar glicerina livre, monoglicerídeos, diglicerídeos, triglicerídeos e glicerídeo total.

5.2.4 Perfil em ácidos graxos

A composição em ácidos graxos do biodiesel do óleo da amêndoa de inajá (BOAI) e do biodiesel do óleo usado em fritura (OUF) é apresentada na Tabela 11. O BOAI apresenta como majoritários os ésteres dos ácidos graxos, caprílico (C:8:0), cáprico (C:10:0), láurico (C12:0), mirístico (C14:0), palmítico (C16:0), esteárico (C18:0) e oléico (C18:1), este perfil

está em concordância com o obtido por Moura et al. (2010). O BOUF que apresenta como majoritários os ésteres dos ácidos graxos, palmítico (C16:0), esteárico (C18:0), oléico (C18:1), linoléico (C18:2) e α -linolênico (C18:3), este perfil não difere dos BOUF analisados anteriormente neste trabalho.

Tabela 11 - Composição em ésteres metílicos de ácidos graxos do BOAI e BOUF.

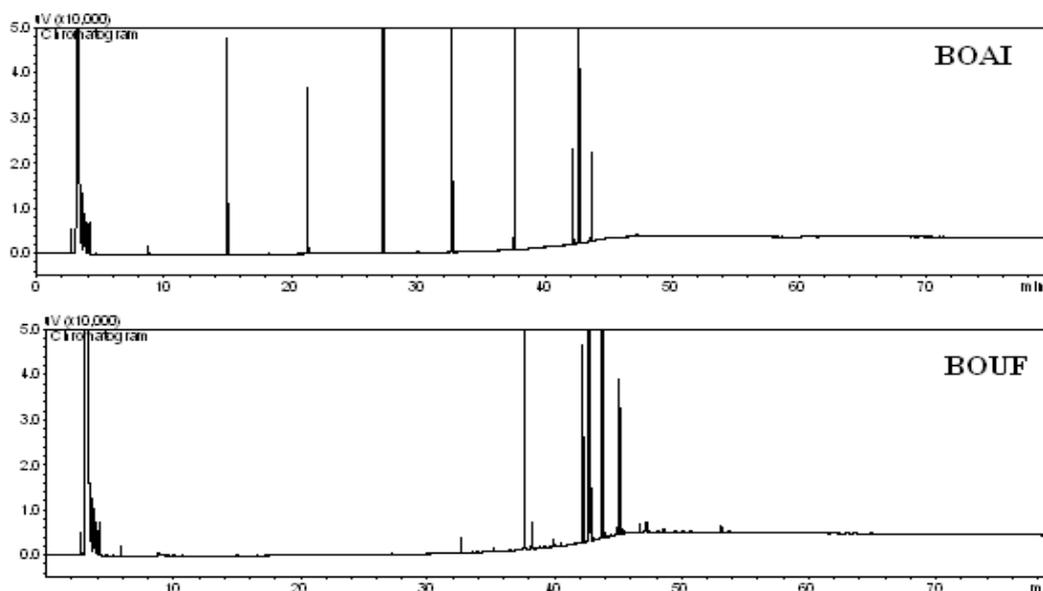
Ésteres Metílicos dos ácidos graxos	Amostras	
	BOAI	BOUF
C8:0	4,59%	0,12%
C10:0	3,61%	-
C12:0	49,89%	-
C14:0	20,05%	0,36%
C16:0	7,56%	13,88%
C18:0	2,23%	4,69%
C18:1	9,03%	27,01%
C18:2	2,11%	44,39%
C18:3n3	-	3,90%
Σ Minoritários	0,85%	3,39%
Σ EAGI	11,18%	76,81%
Σ EAGS	88,73%	20,45%
ND	0,09%	1,73%

ND- Não determinado; Σ Min.- somatório dos constituintes Minoritários; Σ EAGS- somatório dos ésteres dos Ácidos graxos Saturado; Σ EAGI- somatório dos ésteres dos Ácidos graxos Insaturado. BOUF- biodiesel do óleo usado de fritura; BOAI biodiesel do óleo da amêndoa de inajá.

Fonte: Luciana Araújo Xavier.

O BOAI apresenta maiores proporções de ésteres de ácidos graxos de cadeia hidrocarbônica curta e saturada, que são os ésteres C14:0, C12:0, C10:0 e C8:0, diferentemente do BOUF cuja predominância é de ésteres insaturados a partir de 18 carbonos. Além da diferença nas características dos ácidos graxos contidos nestes dois biodieseis, observa-se no cromatograma do BOUF (Figura 35) a presença de uma maior quantidade de constituintes de menor proporção, em comparação com o cromatograma obtido pelo BOAI (Figura 35). Os constituintes não identificados pela comparação com o padrão de 37 FAMES da Supelco (ANEXO A) podem ser resultantes dos produtos de degradação do óleo durante o processo de fritura. Assim acredita-se que o BOUF em relação ao BOAI, tenha menor grau de pureza. Com a blenda feita a partir destes dois biodieseis, a qualidade do biodiesel final pode ser melhorada diminuindo estes compostos que não representam ésteres metílicos, e que podem causar efeitos negativos no biodiesel, impossibilitando seu uso.

Figura 35– Perfis cromatográficos obtidos para o biodiesel do óleo da amêndoa de inajá (BOAI) e biodiesel do óleo usado de fritura (BOUF) por CG-DIC.



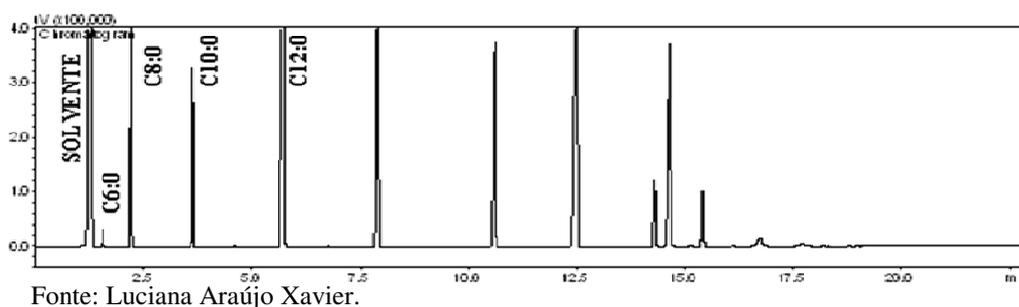
BOAI- biodiesel do óleo da amêndoa do inajá; BOUF- biodiesel do óleo usado de fritura.
 Fonte: Luciana Araújo Xavier.

5.2.5 Teor de ésteres (EN 14103)

O biodiesel é uma mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos, obtido de fontes renováveis, como óleos e gorduras de origem vegetal ou animal. Portanto o parâmetro medido para determinar o grau de pureza do biodiesel é seu teor em ésteres (DIAS; ALVIM-FERRAZ; ALMEIDA, 2008).

O método utilizado para a quantificação de éster foi o EN14103, este método é recomendado para óleos que tenham em sua composição ácidos graxos entre 14 carbonos (C14:0) e monoinsaturado com 24 carbonos (C24:1), sendo a quantificação realizada dentro desta faixa. O óleo da amêndoa de inajá possui em sua composição altos teores de ácidos graxos de cadeia hidrocarbônica curta que são o, caprótico (C6:0), caprílico (C8:0), cáprico (C10:0) e láurico (C12:0), portanto não seria possível o uso do método EN14103, pois excluiria estes ésteres proporcionando um resultado errôneo. Entretanto, um estudo realizado por Schober, Seidl e Mittelbach (2006), mostrou a possibilidade do acréscimo de ácidos graxos abaixo de C14:0 no método EN14103, desde que estes ácidos graxos apresentem-se bem separados do pico do solvente e do C14:0, condição que foi alcançada como pode ser observado no cromatograma do BOAI (Figura 36). Portanto é possível incluir os ésteres de cadeia curta no cálculo do teor em ésteres, diminuindo o erro.

Figura 36 – Cromatograma obtido do BOAI para obtenção do teor de ésteres (método EN14103).



A Tabela 12 mostra o impacto causado pela adição dos ésteres de cadeia curta na obtenção do teor em ésteres. Observa-se que para o BOUF que contém um percentual de ésteres de cadeia curta de aproximadamente 0,07%, não apresentou diferença para o cálculo com e sem o acréscimo destes ésteres. Entretanto para o BOAI e para as amostras das blendas de biodiesel de fritura e inajá nas diversas proporções (BFIx), os cálculos realizados pelo método regular incluindo apenas ésteres a partir de C14:0 apresentou um baixo teor em ésteres. Para estas amostras, um aumento significativo do teor de ésteres é observado, quando se adiciona os ésteres de cadeia curta. No entanto é importante ressaltar que para se obter uma superior acurácia, quando se adiciona ésteres de cadeia curta para obtenção do teor de ésteres, é indicado o uso dos fatores de resposta, usados normalmente para a quantificação individual, pois ésteres de cadeia curta apresentam fatores progressivamente grandes (CRASKE; BANNON, 1987).

Tabela 12 – Teor de ésteres obtido para as amostras de biodiesel pelo método EN14103.

Amostras	BOUF	BOAI	BFI ₅₀	BFI ₄₀	BFI ₃₀	BFI ₂₀	BFI ₁₀
Teor de ésteres (C14:0 a C24:1)	90,01%	40,42%	64,77%	68,89%	74,90%	81,60%	85,91%
Teor de ésteres (C6:0 a C24:1)	90,01%	92,30%	86,77%	85,52%	88,27%	91,00%	89,95%

BOUF- biodiesel do óleo usado de fritura; BOAI biodiesel do óleo da amêndoa de inajá; BFI₅₀- blenda biodiesel de fritura com 50% de biodiesel inajá; BFI₄₀- blenda biodiesel de fritura com 40% de biodiesel inajá; BFI₃₀- blenda biodiesel de fritura com 30% de biodiesel inajá; BFI₂₀- blenda biodiesel de fritura com 20% de biodiesel inajá; BFI₁₀- blenda biodiesel de fritura com 10% de biodiesel inajá.

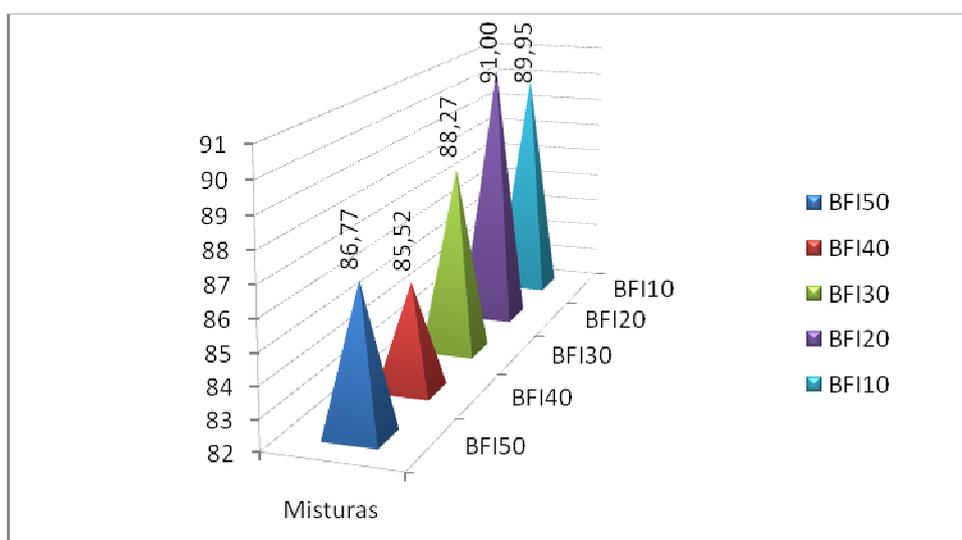
Fonte: Luciana Araújo Xavier.

Os biodieseis obtidos estão fora do padrão estabelecido pela ANP para teor em ésteres, que estabelece um mínimo de 96,5% em massa. O maior teor de ésteres foi o obtido para BOAI, que apresentou um percentual acima de 92%, o BOUF obteve um percentual de 90%.

Uma variação no teor de ésteres, em biodieseis obtidos de fontes diferentes, mesmo quando submetidas ao mesmo processo podem se observado em outros estudos. Oliveira, et al. (2005), em seu estudo sob a otimização da transesterificação alcalina, obteve diferentes teores de ésteres, quando modificando apenas o tipo de óleo. O menor percentual obtido pelo BOUF pode ser resultado da degradação do óleo, como já citado anteriormente o BOUF apresenta uma maior quantidade de compostos não identificados em relação ao BOAI.

As blendas dos dois biodieseis, em proporções diferentes, resultaram em uma variação no teor de ésteres (Figura 37). Estas amostras apresentaram uma redução no teor de ésteres, a mistura BFI₅₀ apresentou uma redução de 5,53% em relação ao BOAI e de 3,24% em relação à BOUF. Apenas a mistura BFI₂₀ apresentou um aumento de 1% em relação ao BOUF. Estas variações não apresentaram uma boa correlação com as proporções das misturas destes biodieseis. Dias, Alvim-ferraz e Almeida (2008), obtiveram em seu estudo uma variação randômica para o teor de ésteres das misturas de óleo vegetal e gordura animal, mesmo a mistura sendo realizada antes da reação. Barbosa et al. (2010), realizaram misturas de óleo de mamona e de soja e otimizaram as condições reacionais, obtendo um resultado linear, ou seja, ocorreu um aumento do teor de ésteres nas misturas com maior proporção do óleo de soja, este óleo apresentou maior rendimento em ésteres em relação ao biodiesel obtido da mamona.

Figura 37 – Teor de ésteres das misturas do BOAI e BOUF em 5 proporções.



BFI₅₀- blenda biodiesel de fritura com 50% de biodiesel inajá; BFI₄₀- blenda biodiesel de fritura com 40% de biodiesel inajá; BFI₃₀- blenda biodiesel de fritura com 30% de biodiesel inajá; BFI₂₀- blenda biodiesel de fritura com 20% de biodiesel inajá; BFI₁₀- blenda biodiesel de fritura com 10% de biodiesel inajá.

Fonte: Luciana Araújo Xavier.

Apesar das amostras estarem fora do padrão estabelecido para o teor de ésteres, estudos com diferentes condições reacionais visando o aumento do rendimento do biodiesel são encontrados na literatura (BERRIOS et al. 2010; OLIVEIRA et al. 2005; QIU et al. 2011). O emprego de outros procedimentos reacionais possibilitaria que o BOUF, BOAI e de suas misturas atendessem as especificações estabelecidas para o teor de ésteres.

5.2.6 Oxidabilidade

Segundo Damodaran, Parkin e Fennema (2008) o aumento do grau de oxidação se deve a facilidade da formação de radicais livres na etapa inicial da oxidação dos lipídios. A formação destes radicais livres aumenta com o aumento do grau de insaturações, pois a energia de dissociação da ligação carbono-hidrogênio diminui se o átomo de carbono é adjacente a uma ligação dupla, com uma energia de dissociação mais fraca, a abstração do hidrogênio torna-se mais fácil. Assim estima-se que a taxa de oxidação dobre com o aumento de um carbono metilênico, ou seja, o ácido linolênico (C18:3) é duas vezes mais suscetível à oxidação que o ácido linoléico (C18:2) e o ácido araquidônico (C20:4) é quatro vezes mais oxidável (DAMODARAN; PARKIN; FENNEMA, 2008).

Devido a influência exercida na estabilidade a oxidação por ácidos graxos poli-insaturados, Nelf et al. (1992), desenvolveram um cálculo baseado na composição em ácidos graxos para determinar o índice de oxidação de óleos e gorduras. Este cálculo é determinado como a oxidabilidade do óleo, sendo obtido a partir dos percentuais dos ácidos graxos oléico (C18:1), linoléico (C18:2) e linolênico (C18:3). O método usado para a quantificação de ésteres EN14103, permitiu o cálculo dos percentuais dos ésteres dos ácidos graxos oléico (EO), linoléico (EL) e linolênico (ELn), requeridos para a determinação da oxidabilidade do biodiesel.

Na Tabela 13 são apresentados os percentuais dos EO, EL e ELn para o BOAI, BOUF e das blendas destes dois biodieseis, com os respectivos valores de oxidabilidade. O BOAI obteve uma menor oxidabilidade, o que esta em concordância com o menor percentual de EO, EL e ELn apresentado por esta amostra. Um decréscimo da oxidabilidade foi observado com o aumento do volume de BOAI adicionado no BOUF. O BOUF dentre todas as amostras apresentou maior oxidabilidade, pois contém altos teores de ésteres insaturados.

Tabela 13- Percentuais de ésteres dos ácidos graxos insaturados, oléico, linoléico e linolênico, e oxidabilidade do BOUF, BOAI e das blendas destes dois biodieseis.

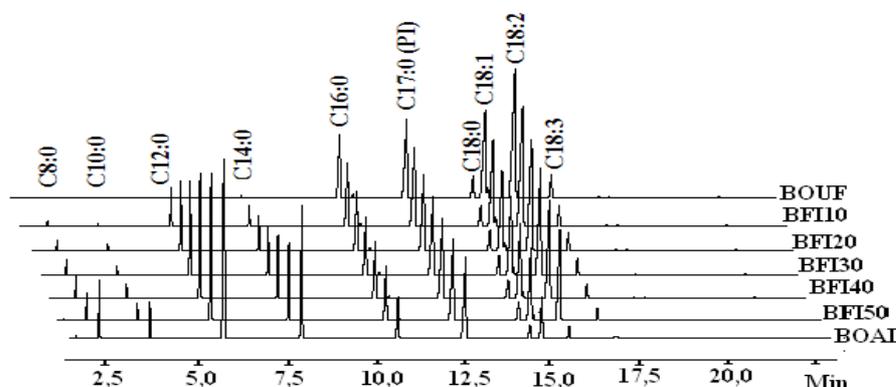
Amostras	%EO	%EL	%ELn	Oxidabilidade
BOUF	27,87	44,94	4,67	0,5484
BOAI	8,99	2,12	0,01	0,0232
BFI ₅₀	19,58	24,37	2,44	0,3014
BFI ₄₀	21,54	29,58	2,91	0,3583
BFI ₃₀	23,08	33,26	3,36	0,4044
BFI ₂₀	24,50	36,93	3,78	0,4498
BFI ₁₀	26,20	40,78	4,22	0,4974

BOUF- biodiesel do óleo usado de fritura; BOAI biodiesel do óleo da amêndoa de inajá; BFI₅₀- blenda biodiesel de fritura com 50% de biodiesel inajá; BFI₄₀- blenda biodiesel de fritura com 40% de biodiesel inajá; BFI₃₀- blenda biodiesel de fritura com 30% de biodiesel inajá; BFI₂₀- blenda biodiesel de fritura com 20% de biodiesel inajá; BFI₁₀- blenda biodiesel de fritura com 10% de biodiesel inajá; EO- ésteres do ácido graxo oléico; EL- ésteres do graxo linoléico; ELn- ésteres do ácido graxo linolênico.

Fonte: Luciana Araújo Xavier.

O cálculo da oxidabilidade refere-se apenas aos ácidos graxos oléico (C18:1), linoléico (C18:2) e linolênico (C18:3), que são os ácidos graxos com percentuais significativos comumente encontrados em diversos óleos vegetais. Entretanto para determinar a estabilidade à oxidação é importante levar em consideração a interferência de outros ácidos graxos, como os ácidos graxos saturados que são mais estáveis e aumentam a estabilidade do biodiesel. A adição do BOAI em BOUF, como pode ser observado na Figura 38, além de diminuir o conteúdo de ésteres poli-insaturados, como os C18:2 e C18:3, aumenta o conteúdo de ésteres saturados principalmente o C12:0, oriundo do BOAI, e que por ser saturado é mais estável a oxidação.

Figura 38- Cromatogramas do BOAI, BOUF e das blendas nas diversas proporções (BFI_X)



BOUF- biodiesel do óleo usado de fritura; BOAI biodiesel do óleo da amêndoa de inajá; BFI₅₀- blenda biodiesel de fritura com 50% de biodiesel inajá; BFI₄₀- blenda biodiesel de fritura com 40% de biodiesel inajá; BFI₃₀- blenda biodiesel de fritura com 30% de biodiesel inajá; BFI₂₀- blenda biodiesel de fritura com 20% de biodiesel inajá; BFI₁₀- blenda biodiesel de fritura com 10% de biodiesel inajá; PI- padrão interno.

Fonte: Luciana Araújo Xavier.

Portanto adição de BOAI reduz a oxidabilidade e conseqüentemente aumenta à estabilidade a oxidação. Desta forma espera-se que a mistura BFI₅₀ que obteve menor oxidabilidade e maior grau de saturados dentre as misturas, tenha maior estabilidade a oxidação. No estudo realizado por Corrêa (2011), o biodiesel obtido do óleo da amêndoa do inajá, apresentou uma baixa massa específica e baixa viscosidade, ficando estes parâmetros fora do estabelecido pela ANP. Assim, com o intuito de evitar problemas com outras propriedades do biodiesel, que ocorrem geralmente devido ao acréscimo do conteúdo de ácidos graxos saturados e de cadeia curta, preferiu-se não exceder a proporção de 50% de BOAI em BOUF. Diante do resultado obtido para a oxidabilidade das blends de biodiesel, optou-se por realizar análises de outras propriedades do BFI₅₀, do BOAI e BOUF, que permitiu também verificar o impacto da variação na composição em ácidos graxos sobre as propriedades do biodiesel.

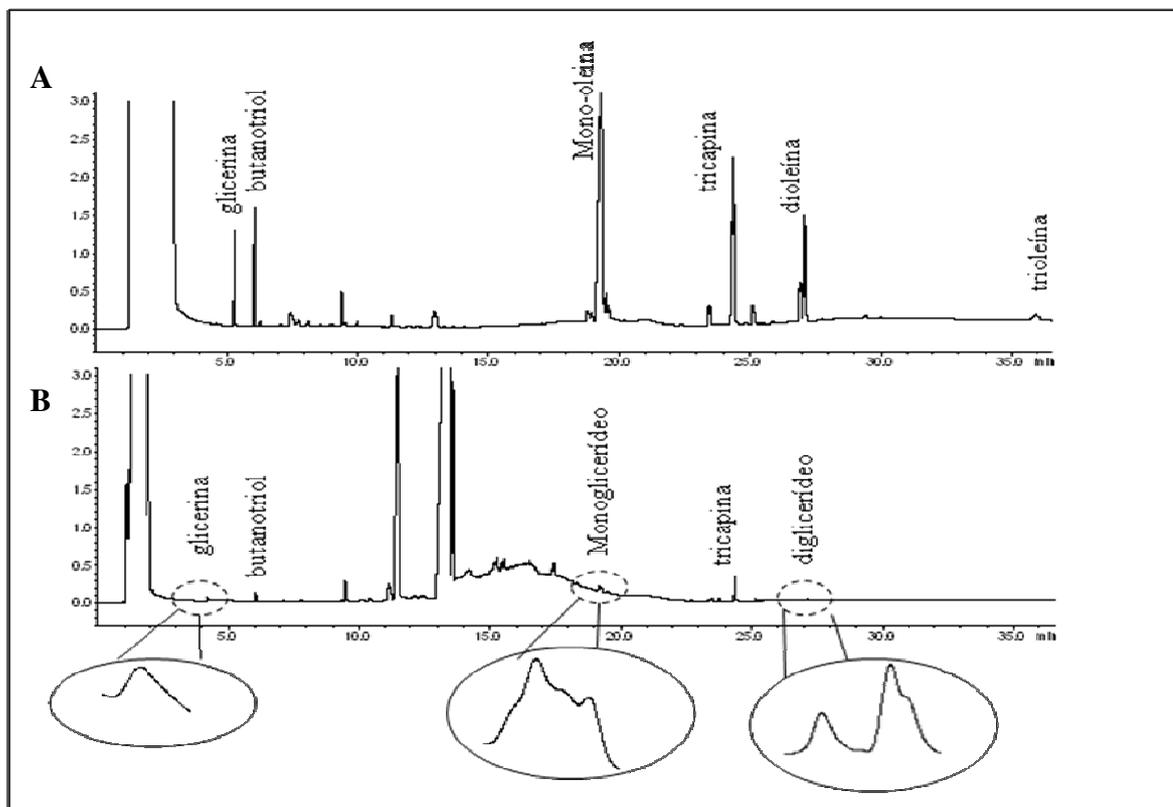
5.2.7 Quantificação de glicerina livre e glicerídeos (EN14105)

O processo de transesterificação para a obtenção de biodiesel pode ser realizado com variações de temperatura, tempo, quantidade de catalisador dentre outras, a eficiência da reação e, portanto, qualidade do biodiesel depende das diferentes condições reacionais e do processo de lavagem do biodiesel. Uma forma de verificar a qualidade do biodiesel é avaliar a concentração dos subprodutos reacionais, como a presença de glicerina livre e glicerídeos (RUPPEL; HALL, 2007). Altas concentrações destes subprodutos podem ocasionar problemas relacionados com a formação de depósitos, contaminação dos bicos injetores provocando seu entupimento (LÔBO; FERREIRA; CRUZ, 2009), além de afetar outras propriedades como massa específica e viscosidade (BERRIOS et al., 2011).

O método usado para quantificar glicerina e glicerídeos foi EN14105, nesta técnica é obtida a curva de calibração de quatro soluções padrões (APÊNDICE B) para cada componente antes da quantificação na amostra de biodiesel. Padrões de monoglicerídeo, diglicerídeo e triglicerídeo são usados para representar outros componentes de cada grupo. Os grupos são identificados por uma faixa de tempo de retenção, levando em consideração a comparação do perfil e do tempo de retenção do padrão. Observa-se no cromatograma da solução padrão 4 (Figura 39: A), solução de maior concentração, que o padrão correspondente ao monoglicerídeo (mono-oleína) e o padrão do grupo diglicerídeo (dioléína) apresentam picos adicionais que representam outros componentes de cada grupo, as demais soluções

padrões seguiram o mesmo perfil (ANEXO C). Os grupos quantificados nas amostras obedeceram este perfil como pode ser observado no cromatograma do BOUF (Figura 39: b). Os cromatogramas do BOAI e BFI50 (ANEXO C) apresentaram perfis de glicerina e glicerídeos semelhantes ao do BOUF, sendo que nenhuma das amostras apresentou o pico correspondente ao padrão de triglicerídeo (trioleína), ou seja, o percentual é zero.

Figura 39- Cromatogramas obtidos para análise de glicerina e glicerídeos. A) Cromatograma da solução padrão 4. B) Cromatograma do biodiesel do óleo usado de fritura (BOUF).



Fonte: Luciana Araújo Xavier

Na Tabela 14, são apresentados as concentrações de glicerina livre e glicerídeos presentes nas amostras analisadas. Apenas o BOUF apresentou o percentual de diglicerídeo dentro da especificação da ANP, que estipula um valor máximo de 0,20% em massa para este componente. As demais amostras apresentaram valores muito elevados para glicerina e glicerídeos. Os altos teores de monoglicerídeos e diglicerídeos que são produtos intermediários da reação de transesterificação mostram que esta reação foi incompleta. A presença de glicerina no produto final indica que o processo de lavagem foi ineficiente para a completa remoção deste componente.

Tabela 14 - Concentrações de glicerina livre e glicéridos nas amostras de biodiesel.

Conteúdo	Concentrações (%massa)			Especificações ANP
	BFI50	BOAI	BOUF	
Glicerina livre	0,09	0,03	5,57	Máximo 0,02%
Monoglicéridos	23,08	4,20	7,18	Máximo 0,80%
Diglicéridos	0,27	0,56	0,19	Máximo 0,20%
Glicéridos totais	6,02	1,18	7,43	Máximo 0,25%

BOUF- biodiesel do óleo usado de fritura; BOAI biodiesel do óleo da amêndoa de inajá; BFI₅₀- blenda biodiesel de fritura com 50% de biodiesel inajá.

Fonte: Luciana Araújo Xavier.

5.2.8 Propriedades do biodiesel puro e de sua blenda

Após as análises cromatográficas de teor de ésteres, glicerina livre e glicéridos, que foram feitas para os biodieseis puros obtidos do óleo da amêndoa de inajá (BOAI), do óleo usado de fritura (BOUF) e de sua blenda de 50% (BFI₅₀), realizaram-se as análises das propriedades físico-químicas destes materiais. Para as blendas, apenas BFI₅₀ foi submetido a análises das propriedades do biodiesel, pois apresentou baixa oxidabilidade, fator que pode proporcionar resultados satisfatórios para a estabilidade a oxidação do biodiesel.

Para a realização das análises preparou-se 1L de biodiesel de cada amostra, sendo realizada a mistura de 50% v/v do BOAI e BOUF. Apesar da produção dos biodieseis terem sido realizadas em janeiro de 2013, apenas no mês junho foram enviadas para as análises. Este longo período transcorrido da produção até a análise do biodiesel foi devido à impossibilidade da realização de algumas análises pelo nosso parceiro, LAPEC da UFAM. Diante desta problemática firmou-se parceria com Laboratório de Pesquisas e Análises de Combustíveis (LAPAC) da Universidade Federal do Pará, que se dispôs a realizar as análises necessárias. Entretanto, problemas relacionados ao envio das amostras se tornaram presente, fato que levou ao acréscimo do tempo. Assim sendo as amostras passaram mais de 150 dias em armazenamento, sob refrigeração e atmosfera de N₂, este longo período pode influenciar negativamente em algumas propriedades do biodiesel.

As amostras foram inicialmente transportadas via terrestre para Manaus (AM), de onde foram enviadas via aérea para Belém (PA). As amostras então enviadas ao Laboratório de Pesquisas e Análises de Combustíveis (LAPAC) da Universidade Federal do Pará foram submetidas às seguintes análises: aspecto, massa específica a 20 °C, viscosidade cinemática a 40 °C, ponto de fulgor, índice de acidez, corrosividade ao cobre e estabilidade à oxidação a

110°C. Os resultados das análises realizadas com as três amostras foram obtidos no final do mês de agosto e são apresentados na Tabela 15.

Tabela 15 - Propriedades analisadas do biodiesel, obedecendo às especificações estabelecidas na Resolução ANP nº 14/2012.

Parâmetro	Amostras			Especificação/ unidade
	BOUF	BOAI	BFI ₅₀	
Aspecto	LII	LII	LII	LII
Massa Específica a 20 °C	881,2	865,1	873,2	850-900 kg/m ³
Viscosidade Cinemática a 40 °C	3,9	2,30	2,98	3,0-6,0 mm ² /s
Ponto de Fulgor, mín.	162,0	28,0	46,0	100,0 °C
Índice de Acidez, máx.	1,1	0,82	0,56	0,5 mg KOH/g
Corrosividade ao cobre	1	1	1	1
Estabilidade à Oxidação a 110°C, mín.	1,97	0,88	3,30	6 h

LII- Límpido e isento de impurezas; BOUF- biodiesel do óleo usado de fritura; BOAI- biodiesel do óleo da amêndoa de inajá; BFI₅₀- blenda biodiesel de fritura com 50% de biodiesel inajá.

Fonte: Luciana Araújo Xavier.

5.2.8.1 Aspecto

Todas as amostras estão dentro do estabelecido para este parâmetro. Os bons resultados obtidos para o aspecto do biodiesel, indica que o processo de purificação foi eficiente na remoção de compostos em suspensão, água e outros resíduos, que poderiam estar presentes no biodiesel final e afetarem seu aspecto.

5.2.8.2 Corrosividade ao cobre

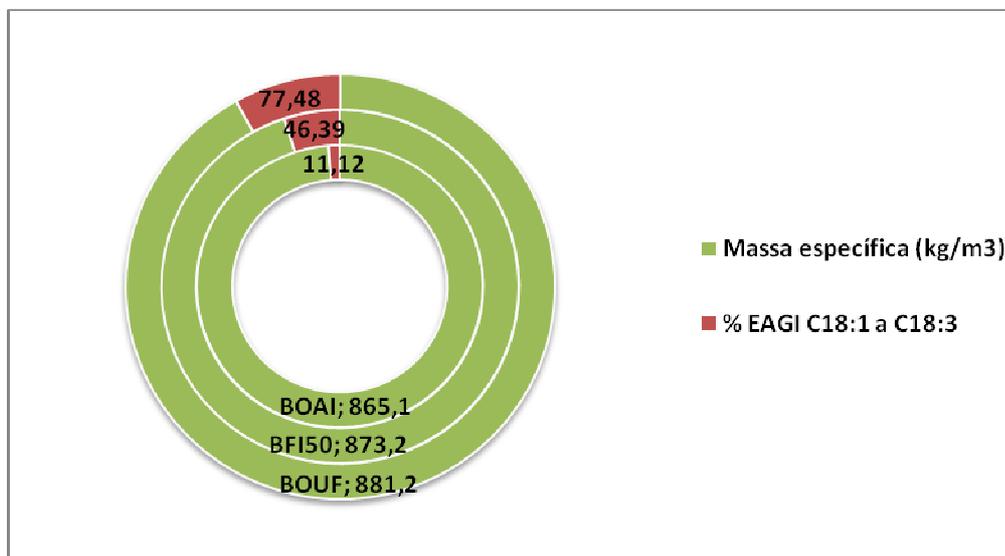
Para este parâmetro todas as amostras, apresentaram-se dentro do estabelecido pela regulamentação brasileira. Segundo Santos (2008), a presença de ácidos graxos pode causar a corrosão, afetando a operabilidade do motor e propriedades lubrificantes. O teor de enxofre, também afeta a propriedade de corrosividade, sendo que o enxofre esta presente em óleos vegetais, tais como o óleo de canola, crambe e óleos de semente de mostarda, como resultado de compostos como o tioglicosídeo (TARAVUS; TEMUR; YARTASI, 2009). Assim a

corrosividade ao cobre é um parâmetro importante para as questões de armazenamento do combustível e manutenção de componentes do motor.

5.2.8.3 Massa específica

Os resultados obtidos para todas as três amostras estão dentro do estabelecido pela ANP. A massa específica aumenta com o grau de insaturações e diminui com o aumento do peso molecular (VERDUZCO; RODRÍGUEZ; JACOB, 2012). Desta forma, os resultados obtidos para as amostras estão em conformidade com esse pressuposto. O BOUF dentre as amostras apresenta um elevado percentual de ácidos graxos insaturados e, portanto a maior massa específica (Figura 40). O BOAI apresenta o menor valor de massa específica resultante de sua alta composição em ácidos graxos saturados, e o BFI50 que corresponde à blenda dos dois biodieseis (BOUF e BOAI) apresenta massa específica intermediária.

Figura 40 – Relação da massa específica com o teor de ácidos graxos insaturados das amostras.



%EAGI- Ésteres de ácidos graxos insaturados; BOUF- biodiesel do óleo usado de fritura; BOAI biodiesel do óleo da amêndoa de inajá; BFI₅₀- blenda biodiesel de fritura com 50% de biodiesel inajá.

Fonte: Luciana Araújo Xavier

O BOAI apresentou massa específica de 865,1 kg/m³, um valor de 2,17% maior que o encontrado por Corrêa (2011), cujo resultado para a massa específica foi de 846,73 kg/m³, resultado este que está fora do estabelecido pela ANP. Apesar de o biodiesel ser obtido de uma mesma matéria-prima é comum obter pequenas diferenças nas proporções dos ésteres de

ácidos graxos que compõem o óleo (Tabela 16). Fabrício (2010) observou diferenças na composição do óleo de inajá obtido de sementes em diferentes estádios de germinação, outros fatores como a degradação dos frutos ou do óleo que depende do meio onde se encontram, também resultam em diferenças na sua composição química. Entretanto pode-se observar que caracteristicamente o biodiesel do óleo da amêndoa do inajá apresenta baixos valores para massa específica, resultado de sua alta concentração de saturados. Sua massa específica apresenta valores próximos ao valor mínimo estabelecido para a qualidade do biodiesel, portanto dependendo da variação em sua composição, o biodiesel de inajá pode apresentar valores de massa específica dentro ou fora do estipulado pela ANP.

Tabela 16 – Variações nas proporções em ácidos graxos do óleo da amêndoa de inajá.

Ésteres Metílicos dos ácidos graxos	Óleos da amêndoa do inajá			
	BOAI	Fabrício (2010)	Corrêa (2011)	Bereau et al. (2003)
C8:0	4,6%	0,7%	4,8%	3,8%
C10:0	3,6%	3,5%	4,9%	4,0%
C12:0	49,9%	54,6%	48,3%	40,5%
C14:0	20,0%	22,3%	20,3%	25,5%
C16:0	7,6%	7,2%	7,9%	9,0%
C18:0	2,2%	2,1%	2,2%	2,4%
C18:1	9,0%	7,5%	8,9%	10,8%
C18:2	2,1%	-	2,5%	2,4%

BOAI biodiesel do óleo da amêndoa de inajá.

Fonte: Luciana Araújo Xavier.

5.8.2.4 Viscosidade Cinemática a 40 °C

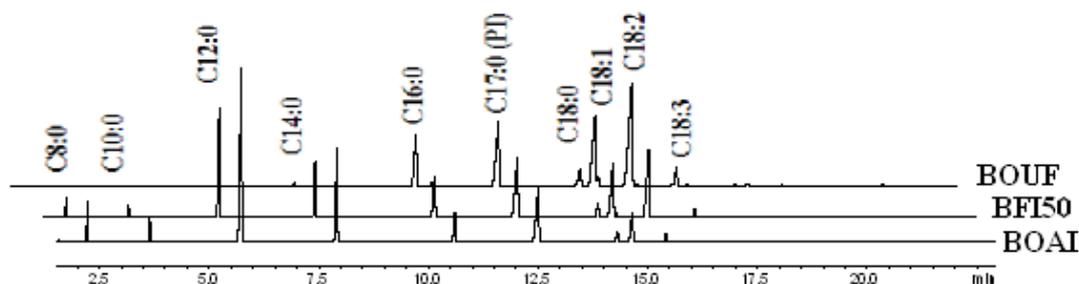
Para viscosidade apenas o BOUF está dentro do limite estipulado, resultado já esperado, pois os biodieseis obtidos de óleos de fritura anteriormente analisados apresentaram-se dentro do estabelecido (3,0 a 6,0 mm²/s). Para as amostras BOAI e BFI50 os valores da viscosidade foram 2,30mm²/s e 2,98mm²/s respectivamente. O resultado para o BOAI, está de acordo com o obtido anteriormente por Corrêa (2011), que apresentou uma viscosidade de 2,40 mm²/s valor este também abaixo do padrão estipulado. Para a blenda, observa-se que a adição de BOUF em BOAI acrescentou 29,6% na viscosidade do biodiesel, o que aproxima seu valor do estipulado pela ANP.

A viscosidade é proporcional ao acréscimo do comprimento da cadeia de ésteres, e inversamente proporcional ao aumento de duplas ligações (DEMIRBAS, 2008;

VERDUZCO; RODRÍGUEZ; JACOB, 2012). Assim, o elevado teor de ésteres de ácidos graxos saturados presentes no BOAI e BFI50, poderia ocasionar um aumento na viscosidade, entretanto diante dos resultados este não foi o fator determinante para a viscosidade. Observou-se nos resultados obtidos para a análise dos 11 biodieseis de óleos de fritura, que a amostra A apresentou um elevado percentual de saturados, aproximadamente 45%, no entanto sua viscosidade foi similar ou até mesmo abaixo ao das amostras com menor teor de saturados, em torno de 20%.

Portanto, diante do exposto, acredita-se que o comprimento da cadeia dos ésteres exerceu um maior efeito sobre a viscosidade. Desta forma, o BOAI e BFI50 por conterem elevados teores de ésteres de cadeia curta (Figura 41), apresentam menor viscosidade. Segundo Freire et al. (2012), a baixa viscosidade do biodiesel pode trazer efeitos benéficos, proporcionando um melhor fluxo e combustão.

Figura 41 – Cromatogramas da composição em ésteres do BOUF, BFI50 e BOAI.



BOUF- biodiesel do óleo usado de fritura; BOAI biodiesel do óleo da amêndoa de inajá; BFI₅₀- blenda biodiesel de fritura com 50% de biodiesel inajá.

Fonte: Luciana Araújo Xavier.

5.8.2.5 Ponto de Fulgor

A amostra BOUF apresentou um valor de 162°C para o ponto de fulgor, o que a deixa dentro do estabelecido pela ANP, que estipula um mínimo de 100°C. Este valor apresenta-se maior que os anteriormente encontrados para amostras de óleos usados de fritura, que variaram de 106°C até 138°C. Este aumento no ponto de fulgor pode estar relacionado ao processo de tratamento dado ao BOUF que diferentemente das amostras analisadas antes, foi submetido à evaporação em evaporador rotativo por 30 minutos a uma temperatura de 60°C, o que representa um tempo e temperatura maior que os anteriormente usados. Este fator pode ter resultado em uma eficiente remoção de metanol residual, que segundo Felizardo et al. (2006) um percentual de metanol residual de apenas 0,5%, diminui 50°C no ponto de

fulgor do biodiesel.

Para as amostras BOAI e BFI50 os valores para o ponto de fulgor foram 28°C e 46°C respectivamente. Os elevados teores de ésteres de cadeia curta contidos nestas amostras resultam na redução do ponto de fulgor. De acordo com Yuan, Yang e Yang (2009), o acréscimo do ponto de fulgor é proporcional ao aumento da cadeia hidrocarbônica e inversamente proporcional ao acréscimo das insaturações, sendo o efeito do comprimento da cadeia mais expressivo.

A blenda de 50% do volume de BOAI em 50% de BOUF resultou no aumento de 18°C no ponto de fulgor, este aumento já era esperado devido à redução de ésteres de cadeia curta, entretanto não foi o suficiente para levar este parâmetro para dentro do estabelecido pela ANP. Corrêa (2011) apresentou para o biodiesel obtido da mesma fonte um valor de 114°C para o ponto de fulgor, o processo de destilação deste biodiesel, pode ter provocado a redução de ésteres de cadeia curta e consequentemente no aumento do ponto de fulgor.

5.8.2.6 Índice de Acidez

Para este parâmetro todas as amostras ficaram acima do estabelecido. A amostra BOUF obteve o maior valor correspondente a 1,97 mg de KOH/ g de óleo, esta elevada acidez pode ser atribuída ao óleo, que durante o processo de fritura entra em contato com a água proveniente dos alimentos fritos, que pode gerar reações de hidrólise, que liberam ácidos graxos e consequentemente aumentam a acidez, diminuindo a qualidade do biodiesel (COSTA NETO et al., 2000).

O BOAI apresentou uma acidez de 0,82 mg de KOH/ g de óleo, resultado que ficou acima do obtido por Corrêa (2011) no qual a acidez foi 0,445 mg de KOH/ g de óleo. Entretanto observa-se na literatura valores bem variados para o índice de acidez desta matéria-prima, Freitas et al. (2009), obtiveram uma acidez de 1,0269 mg de KOH/ g de óleo, justificam esta alta acidez pelo elevado teor de água do óleo, nitidamente observada pelo aspecto turvo. Segundo Fabrício (2010), o teor de água absorvido pelo fruto, depende de diversas questões, como, a temperatura, tempo de armazenamento, estágio de germinação e da camada protetora das sementes.

Para o BIF50 obteve-se um valor para acidez de 0,56 mg KOH/g, ficando apenas 0,06 mg de KOH/ g acima do estipulado (0,5 mg KOH/g), sendo dentre as amostras o menor valor obtido, o que mostra que a blenda teve efeito positivo para este parâmetro.

O elevado teor de ácidos graxos livres e presença de água na matéria-prima podem afetar negativamente na produção do biodiesel, principalmente quando o método utiliza catalisador alcalino. De acordo com Leung e Guo (2006), durante a transesterificação alcalina em matérias-primas com elevado teor de ácidos graxos livres e água, pode ocorrer à reação de saponificação, consumindo o catalisador, dificultando na separação das fases glicerina e biodiesel, e conseqüentemente diminuindo no rendimento da reação. Apesar da acidez acima do estabelecido apresentada pelo os diferentes biodieseis, não houve dificuldades com a separação das fases e não foi observada a produção de sabão durante a lavagem do biodiesel.

O período de armazenamento do biodiesel resulta no aumento da acidez, Dantas (2010) verificou uma elevação da acidez no biodiesel etílico de soja, mamona e de suas blendas, após o armazenamento de 120 dias, mesmo quando armazenados em diferentes condições como na presença e ausência de luz. Neste estudo todas as amostras apresentaram acidez fora do estipulado pela ANP, sendo atribuídas a alterações do biodiesel durante o armazenamento, principalmente a presença de água pré-existente ou absorvida. Assim o período de mais de 150 dias de armazenamento das amostras BOUF, BOAI e BFI₅₀, pode ter contribuído para o elevado índice de acidez obtido destes biodieseis.

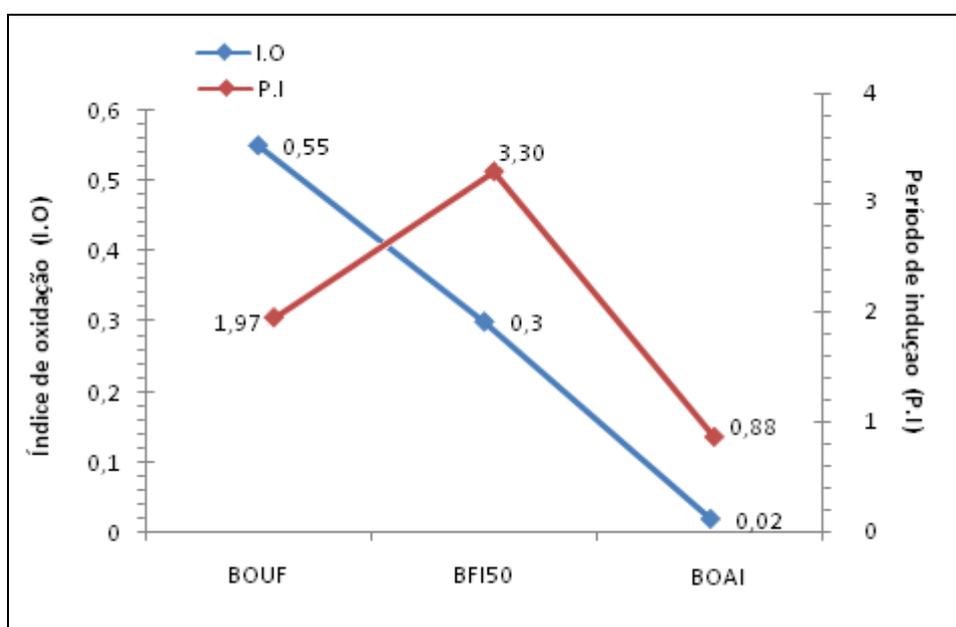
5.8.2.7 Estabilidade à Oxidação a 110°C

As três amostras tiveram valores abaixo do estipulado (6h mínimo) para este parâmetro. O BOUF apresentou estabilidade de 1,97h um valor que fica dentro da faixa encontrada para amostras analisadas anteriormente, que ficaram entre 0,79h e 2,76h. Portanto já era esperada a baixa estabilidade a oxidação para este biodiesel, devido seu elevado teor de insaturados de aproximadamente 77%. Segundo a literatura, ácidos graxos insaturados são mais suscetíveis a oxidação (KIVEVELE, 2011; MCCORMICK, 2007; MITTELBAACH; GANGL, 2001). Esta baixa estabilidade apresentada pelo BOUF corrobora com seu alto índice de oxidação de aproximadamente 0,5%. O índice de oxidação determina a capacidade da amostra em se oxida devido aos seus teores de insaturados, portanto, amostras que apresentam elevados índices de oxidação devem apresentar conseqüentemente baixas estabilidade oxidativa.

Dantas (2010) apresentou uma boa correlação da estabilidade a oxidação e índice de oxidabilidade, de blendas de biodiesel etílico de soja e mamona, ou seja, houve um acréscimo da estabilidade oxidativa e uma redução na oxidabilidade com a redução de ésteres

insaturados. Na Figura 42, observa-se a correlação da estabilidade a oxidação e índice de oxidabilidade. O BFI50 apresenta menores teores de insaturados em relação ao BOUF, a qual se deve seu menor índice de oxidação de 0,30%, ou seja, menor que o obtido para o BOUF, o que resultou na maior estabilidade a oxidação apresentada pelo BFI50 que foi de 3,30h. Entretanto a estabilidade desta blenda apresenta-se fora do estipulado, resultado que apresentou uma diferença considerável em relação aos obtidos por Dantas (2010), que para a blenda de 50% de biodiesel etílico de soja e mamona, apresentou oxidabilidade de 0,31% e uma estabilidade a oxidação de 9,30h, ou seja, dentro do estabelecido pela ANP.

Figura 42 – Correlação do índice de oxidação (I.O) e estabilidade oxidativa (Período de indução –P.I) das amostras.



BOUF- biodiesel do óleo usado de fritura; BOAI biodiesel do óleo da amêndoa de inajá; BFI₅₀- blenda biodiesel de fritura com 50% de biodiesel inajá.

Fonte: Luciana Araújo Xavier.

A amostra BOAI apresentou o menor índice de oxidação em relação às outras amostras, seu valor foi de 0,02%, isto devido seu baixo teor de ésteres insaturados de apenas 11%. Portanto esperava-se uma alta estabilidade a oxidação, resultado que não foi observado, sendo sua estabilidade de apenas 0,88h, um valor muito abaixo das demais amostras. O biodiesel obtido do óleo do babaçu apresenta composição química muito aproximada da amostra de BOAI (Tabela 17). Portanto, pode apresentar valores próximos para a estabilidade a oxidação. Vasconcelos (2009) encontrou estabilidade para o biodiesel etílico de babaçu de 3,4h e para misturas dos biodieseis de babaçu e soja a estabilidade foi 2,0h. Freire et al.

(2012) realizaram análises de estabilidade a oxidação do óleo de babaçu, soja, algodão e pinhão-mansão por três técnicas, e verificaram que para todas as técnicas o óleo de babaçu apresentou melhor estabilidade oxidativa entre os óleos.

Tabela 17 – Composição em ésteres do BOAI e do biodiesel de babaçu.

Ésteres Metílicos dos ácidos graxos	Amostras	
	BOAI	Babaçu*
C8:0	4,59%	6,8 %
C10:0	3,61%	6,3%
C12:0	49,89%	41,0%
C14:0	20,05%	16,2%
C16:0	7,56%	9,4%
C18:0	2,23%	3,4%
C18:1	9,03%	14,2%
C18:2	2,11%	2,5%

BOAI- biodiesel do óleo da amêndoa de inajá; *Santos (2008).

Fonte: Luciana Araújo Xavier.

Santos (2008) apresentou valor acima de 8h para a estabilidade a oxidação do biodiesel de babaçu, neste trabalho, há uma breve descrição do método para realização da análise de estabilidade a oxidação, que é o Rancimat. Consiste na passagem de fluxo de ar através da amostra aquecida (110°C), o ar é então recebido e lavado em água deionizada, o aumento da condutividade elétrica na água, manifesta a perda da estabilidade oxidativa da amostra. Segundo Santos (2008), o biodiesel de babaçu contém ésteres de cadeia curta como o caproato (C6:0) e caprilato (C8:0) de metila, que com 30 minutos de análise, vaporizam-se e são arrastados para a água, onde são hidrolisados e aumentam a condutividade elétrica da água deionizada a um valor de 65 $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$, sendo que neste trabalho a condutividade tomada como referência foi 100 $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$. Apesar desta informação, Santos (2008) encontrou para o biodiesel de babaçu, uma estabilidade acima de 8h, o que pode ter ocorrido então foi à desconsideração, desta primeira variação da condutividade da água, que foi atribuída aos ésteres de cadeia curta.

O BOAI que apresentou uma baixa estabilidade a oxidação de 0,88h ou 52,8 minutos, que foi o tempo transcorrido para o aumento da condutividade elétrica na água, este, portanto, pode ser resultado da vaporização dos ésteres de cadeia curta contidos na amostra, fato que levou a uma baixa estabilidade. Assim, o BFI50 por conter menor quantidade destes ésteres de cadeia curta em relação ao BOAI apresentou maior estabilidade, entretanto a influência destes ésteres presentes impossibilitou atingir o valor mínimo estabelecido pela ANP.

6 CONCLUSÕES

As análises cromatográficas da composição em ácidos graxos de 10 óleos usados de fritura (OUF) apresentaram em sua composição majoritariamente os ésteres, linoleato de metila e oleato de metila. Os perfis em ácidos graxos destas amostras indicam que estes óleos podem ser oriundos de óleos de soja refinados. Uma das amostras de OUFG apresentou como ésteres majoritários, o oleato de metila e palmitato de metila. Este óleo apresenta constituição química semelhante ao do óleo de palma. Assim apesar da predominância do uso de óleo de soja refinado, o óleo de palma apresenta-se como um óleo alternativo para o processo de fritura, devido principalmente sua alta estabilidade.

As alterações nos OUFG são facilmente perceptíveis, em suas características físicas e composição química. Estas mudanças são atribuídas a reações termo-oxidativas ocorridas nos óleos durante o processo de fritura e são caracteristicamente: a redução de poli-insaturados, o aumento de saturados e formação de produtos de degradação.

Ao relacionar as propriedades do biodiesel de óleo usado de fritura (BOUFG) com sua composição em ésteres, verificou-se a importância de considerar a possibilidade dos compostos de degradação térmica dos OUFG, exercerem influência de maior ou menor grau nas propriedades do biodiesel. O grau destas influências dependerá da propriedade estudada, do tipo e quantidade do produto de degradação.

Assim diante das variações, principalmente nas proporções dos ésteres, o BOUFG poderia apresentar propriedades bem diferentes em relação aos seus respectivos óleos refinados e entre si. Entretanto apesar destas alterações, os óleos usados de fritura coletados em Boa Vista apresentaram bons resultados para as propriedades do biodiesel, que se aproximam as do biodiesel obtido do óleo refinado correspondente. O que torna esta matéria-prima uma fonte viável para a produção de biodiesel.

A escassez de estudos na literatura sobre o biodiesel obtido do óleo da amêndoa de inajá (BOAI) nos levou a realização do estudo de suas propriedades. O BOAI apresenta como ésteres majoritários, o laurato de metila e miristato de metila, além de elevadas proporções de ésteres de cadeia curta, como o caprílico e cáprico. Esta composição resulta em uma baixa viscosidade, massa específica e ponto de fulgor. O baixo teor de insaturados no BOAI poderia proporcionar uma alta estabilidade à oxidação, no entanto não foi o observado diante dos resultados. O elevado teor de ésteres de cadeia curta pode ter contribuído para a redução de sua estabilidade. Assim observa-se que apesar do grande interesse despertado pelo óleo da amêndoa de inajá para a produção de biodiesel. Este apresenta desvantagens, enquanto suas

propriedades, que devem ser solucionadas antes do uso deste biodiesel em motores de ciclo diesel.

Como observado ambas as matérias-primas estudadas neste trabalho apresentam parâmetros fora do padrão de qualidade do biodiesel. O estudo da produção de biodiesel a partir das blendas de diferentes fontes pode ser uma alternativa para solucionar este problema. A blenda de biodiesel de óleo usado de fritura e de óleo de inajá apresentou uma maior estabilidade à oxidação em relação aos seus biodieseis puros. Uma melhor massa específica e índice de acidez em relação ao biodiesel de inajá puro. Apresentou uma elevação na viscosidade e ponto de fulgor, em comparação ao biodiesel de inajá puro, porém, não foi o suficiente para levar estas propriedades para dentro do padrão da ANP.

Diante dos resultados obtidos neste estudo, verifica-se a necessidade de um estudo sobre as propriedades do biodiesel de inajá puro e de suas blendas com outra matéria-prima, com o intuito de solucionar os problemas de suas propriedades aqui relatadas. Com estes estudos espera-se que o inajá apresente-se futuramente como mais uma fonte alternativa para a produção de biodiesel no Brasil. E devido sua grande abundância no estado de Roraima, possa então contribuir para a potencialização da produção de biodiesel, com o desenvolvimento econômico e energético do estado.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALPTEKIN, E.; CANAKCI, M.; SANLI, H. Evaluation of leather industry wastes as a feedstock for biodiesel production. **Fuel**, v.95, p. 214–220, 2012.

ARAÚJO, M. G. P.; LEITÃO, A. M.; MENDONÇA, M. S. Morfologia do fruto e da semente de inajá (*attalea maripa* (aubl.) mart.) - PALMAE. **Revista Brasileira de Sementes**, v. 22, n. 2, p.31-38, 2000.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA PARA SENSIBILIZAÇÃO, COLETA E RECICLAGEM DE RESÍDUOS DE ÓLEO COMESTÍVEL (ECÓLEO). **Descarte inadequado do óleo contamina o meio ambiente. Recicle-o!**. Disponível em: <<http://www.ecoleo.org.br/reciclagem.html>>. Acesso em: 17 julho 2013.

BALAT, M.; BALAT, H. Progress in biodiesel processing. **Applied Energy**, v. 87, p. 1815–1835, 2010.

BARBOSA, D. C. et al. Biodiesel production by ethanolysis of mixed castor and soybean oils. **Fuel**, v. 89, p. 3791–3794, 2010.

BELTRÃO, N. E. M.; OLIVEIRA, M. I. P. Oleaginosas e seus Óleos: Vantagens e Desvantagens para Produção de Biodiesel. **Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária Centro Nacional de Pesquisa de Algodão (EMBRAPA)**. 1º ed., 28p, 2008.

BEREAU, D.; BENJELLOUN-MLAYAH, B.; DELMAS, M. *Maximiliana maripa* Drude Mesocarp and Kernel Oils: Fatty Acid and Total Tocopherol Compositions. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 78, n.2, 2001.

BEREAU, D. et al. FA and Unsaponifiable Composition of Five Amazonian Palm Kernel Oils. . **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.80, n. 1, 2003.

BERRIOS, M. et al. Obtaining biodiesel from spanish used frying oil: Issues in meeting the EN 14214 biodiesel standard. **Biomass and Bioenergy**, v. 34, p. 312 – 318, 2010.

_____. Purification of biodiesel from used cooking oils. **Applied Energy**, v. 88, p. 3625–3631, 2011.

BRASIL. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). **Superintendência de Refino, Processamento de Gás Natural e Produção de Biocombustíveis**. 2013. Disponível em: <www.anp.gov.br>. Acesso em: 29 agosto 2013.

BRASIL. Companhia brasileira de propriedades agrícolas (BRASILAGRO). **Fecombustíveis repudia pressão por maior percentual de biodiesel**. 2011. Disponível em: <www.brasilagro.com.br>. Acesso em: 29 agosto 2013.

BRASIL. Companhia brasileira de propriedades agrícolas (BRASILAGRO). **Ministros falam em nova lei e aumento da mistura do biodiesel**. 2013. Disponível em: <www.brasilagro.com.br>. Acesso em: 29 agosto 2013.

BRASIL. Ministério do meio ambiente. (MMA). **Biomassa**. 2013. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/>>. Acesso em: 18 junho 2013.

BRASIL. Petrobrás. **Biocombustíveis. 50 perguntas e respostas sobre este novo mercado**. Rio de Janeiro: Petrobrás, 2007, 46p.

CAVALCANTE, M. S. et al. Avaliação de propriedades em blendas de biodiesel de palma/soja. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA, 51., 2011, São Luís. **51º Congresso Brasileiro de Química: Meio Ambiente e Energia**.

CAPRILES, V. D.; ARÊAS, J. A.G. Desenvolvimento de salgadinhos com teores reduzidos de gordura saturada e de ácidos graxos *trans*. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 25, n. 2, p. 363-369, 2005.

ÇAYLI, G.; KÜSEFOGLU, S. Increased yields in biodiesel production from used cooking oils by a two step process: Comparison with one step process by using TGA. **Fuel processing technology**, v. 89, p. 118–122, 2008.

CHOE, E.; MIN, D. B. Mechanisms and Factors for Edible Oil Oxidation. **Comprehensive reviews in food science and food safety**, v. 5, 2006

CHRISLOPOULOU, C.N.; PERKINS, E.G. Isolation and Characterization of Dimers Formed in Used Soybean Oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 66, n. 9, 1989.

COLLARES, D. G. Embrapa investe em pesquisas com palmeiras nativas. **Embrapa Agroenergia**. 2012. Disponível em: <www.cnpae.embrapa.br>. Acesso em: 15 julho 2013.

CORRÊA, A. B. **Estudo químico dos frutos de *Attalea maripa* (Aubl.) Mart. (Inajá) e obtenção de biodiesel do óleo da amêndoa.** 2011. 91p. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Roraima, Boa Vista, 2011.

CORRÊA, A. B. et al. Estudo do potencial oleaginoso de *Maximiliana maripa* (Correa) Drobe como fonte de biodiesel. In: REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 28º, 2005, Poços de Caldas. **28ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química.**

COSTA NETO, P. R. et al. Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras. **Química Nova**, v. 23, n. 4, p. 531-537, 2000.

CRASKE, J. D.; BANNON, C. D. Gas Liquid Chromatography Analysis of the Fatty Acid Composition of Fats and Oils: A Total System for High Accuracy. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 64, n. 10, p.1413-1417, 1987.

DAMODARAN, S.; PARKIN, K. L.; FENNEMA, O. R. **Química de alimentos da Fennema.** 4. ed. São Paulo: ARTMED, editora S.A., 2010. 900 p.

DANTAS, M. B. **Blendas de Biodiesel: Propriedades de Fluxo, Estabilidade Térmica e Oxidativa e Monitoramento Durante Armazenamento.** 2010. 118p. Tese de Doutorado (Doutorado em Química) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2010.

DEMIRBAS, A. Relationships derived from physical properties of vegetable oil and biodiesel fuels. **Fuel**, v. 87, p.1743–1748, 2008.

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, p. 3889–3893, 2008.

DOBARGANES, M. C. Formation of Epoxy-, Ketoand Hydroxy-Fatty Acids. **The AOCS Lipid Library.** 4p. 2009.

DUARTE, O. R. **Avaliação quantitativa e análise dos parâmetros biológicos, químicos e físico-químicos de frutos de *Maximiliana maripa* (Aubl.) Drude (inajá) como subsídio ao estudo do potencial oleífero de populações promissoras para o estado de Roraima.** 2008. Tese de Doutorado (Doutorado em Agronomia)- Instituto Nacional de Pesquisa da Amazônia -Universidade federal do Amazonas, Manaus, 2008.

DUARTE, O. R. Pesquisa aposta no Inajá como fonte de biocombustível. **Embrapa**. 2012. Disponível em: <http://www.cpafr.embrapa.br/Embrapa>>. Acesso em: 26 julho 2013. Entrevista concedida a Clarice Monteiro.

_____. Pesquisa avalia potencial oleaginoso da Palmeira Inajá. **Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia (INPA)**. 2009. Disponível em: <http://www.inpa.gov.br/labpalm/arq_pdf/Pesquisa_avalua_potencial_oleagenoso_da_Palmeira_Inaja.pdf>. Acesso em: 3 abril 2013. Entrevista concedida a Janaina Karla.

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

FABRÍCIO, C. B. C. **Aspectos fisiológicos e bioquímicos da germinação de sementes de inajá (*Maximiliana maripa* (Aublet) Drude)**. 2010. 34 p. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Ciências biológicas) - Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia, Manaus, 2010.

FARIA, E. A. et al. Estudo da estabilidade térmica de óleos e gorduras vegetais por tg/dtg e dta. **Ecletica Química**, v.27, 2002.

FELIZARDO, P. et al. Production of biodiesel from waste frying oils. **Waste Management**, v. 26, p. 487–494, 2006.

FRANKEL, E. N. Lipid oxidation. **Progress in Lipid Research**, v. 19. p. 1-22, 1980.

FREITAS, V. A. A. et al. Avaliação da transesterificação de três amostras de óleos vegetais para obtenção de biodiesel. In: REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 32, 2009, Fortaleza. **32ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**.

FREIRE, L. M. S. et al. Evaluation of the oxidative stability and flow properties of quaternary mixtures of vegetable oils for biodiesel production. **Fuel**, v. 95, p. 126–130, 2012.

FRITSCH, C.W. Measurements of Frying Fat Deterioration: A Brief Review. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, p. 272-274, 1981.

GAZZONI, D. L. Mercado de Biocombustíveis: Uma análise. **BiodieselBR**. 2006. Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com/>>. Acesso em: 21 junho 2013.

GRIMALDI, R.; GONÇALVES, L. A. G.; ANDO, M. Y. Otimização da reação de interesterificação química do óleo de palma. **Química Nova**, v. 28, n. 4, p. 633-636, 2005.

HENDERSON, A.; GALEANO, G.; BERNAL, R. **Field Guide to the Palms of the Americas**. Princeton University Press, Princeton, New Jersey, 1995. 351p

KIVEVELE, T. T. et al. Evaluation of the Oxidation Stability of Biodiesel Produced from Moringa oleifera Oil. **Energy Fuels**, v. 25, p. 5416–5421, 2011.

KNOTHE, G.; STEIDLEY, K. R. A comparison of used cooking oils: A very heterogeneous feedstock for biodiesel. **Bioresource Technology**, v. 100, p. 5796–5801, 2009

LEHNINGER, A. L. **Princípios de bioquímica**. 3 ed. São Paulo: Sarvier, 2002. 975 p.

LEITE, R. C. C.; LEAL, M. R. L. V. O biocombustível no Brasil. **Novos Estudos**, v. 78, 2007.

LEUNG, D.Y.C.; GUO, Y. Transesterification of neat and used frying oil: Optimization for biodiesel production. **Fuel Processing Technology**, v. 87, p. 883–890, 2006.

LIMA, J. R.; GONÇALVES, L. A. G. Parâmetros de avaliação da qualidade do óleo de soja utilizado para fritura. **Química Nova**, v. 17, n. 5, p. 392-396, 1994.

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

LOPES, O. C. **Novos catalisadores para a transesterificação de óleos vegetais**. 1983. 110p. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Química Inorgânica) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1983.

LOTERO, E. et al. Synthesis of Biodiesel via Acid Catalysis. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 44, p.5353-5363, 2005.

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

MATOS, A. K. M. G. **Biometria e morfologia de attalea maripa (aubl.) mart. (inajá) em sistema silvipastoril no nordeste paraense.** 2010. 90p. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Ciências Florestais) – Universidade Federal Rural da Amazônia, Belém, 2010.

MAZIERO, J. V. G. et al. Avaliação de emissões poluentes de um motor diesel utilizando biodiesel de girassol como combustível. **Engenharia na Agricultura**, v.14, n.4, p. 287-292, 2006.

McCORMICK, R. L. et al. Several factors affecting the stability of biodiesel in standard accelerated tests. **Fuel Processing Technology**, v. 88, p. 651–657, 2007.

MELO, M. A. R. **Monitoramento da Estabilidade Oxidativa no Armazenamento de Biodiesel Metílico de Soja/Mamona e Blendas em Recipientes de Vidro.** 2009. 95p. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Química) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2009.

MENDONÇA, M. A. et al. Alterações físico-químicas em óleos de soja submetidos ao processo de fritura em unidades de produção de refeição no distrito federal. **Comunicação em Ciências da Saúde**.v. 19, n.2, p. 115-122, 2008.

MITTELBAACH, M.; GANGL, S. Long Storage Stability of Biodiesel Made from Rapeseed and used Frying Oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 78, n. 6, p. 573-577, 2001.

MOURA, M. C. O. **Estudo de Cromatografia em Camada Delgada para Aplicação na Pesquisa de Biodiesel.** 2007. Monografia de Conclusão de Curso (Graduação em Química) - Universidade Federal de Roraima, Boa Vista, 2007.

MOURA, M. C. O. et al. Estudo do óleo de duas palmeiras do gênero *Attalea* no estado de Roraima. In: REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 33., 2010, Águas de Lindóia. **33ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química.**

NELF, W. E. et al. Effect of Triacylglycerol Composition and Structures on Oxidative Stability of Oils from Selected Soybean Germplasm. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 69, n. 2, p. 111-118, 1992.

NOGUEIRA, D. Brasil já é o 3º maior produtor mundial de biodiesel. **Jornal o Globo.** 2012. Disponível em: <<http://oglobo.globo.com/economia/brasil>>. Acesso em: 21 junho 2013.

NUNES, S. P. Produção e consumo de óleos vegetais no Brasil. **Departamento de estudos sócio-econômicos rurais**. n. 159, 2007.

Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society, ed. 5, AOCS: Champaign, 1998.

OLIVEIRA, D. et al. Optimization of Alkaline Transesterification of Soybean Oil and Castor Oil for Biodiesel Production. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 553, p. 121–124, 2005.

OSAWA, C. C. **Estudo analítico e olfatométrico de óleo de algodão e oleína de palma utilizados em fritura de produtos cárneos**. 2009. 202p. Tese de doutorado (Doutorado em Tecnologia de Alimentos) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2009.

OZSEZEN, A. N.; CANAKCI, M. The emission analysis of an IDI diesel engine fueled with methyl ester of waste frying palm oil and its blends. **Biomass and Bioenergy**, v. 34, p. 1870–1878, 2010.

PALMPEDIA. *Attalea maripa*. Disponível em: www.palmpedia.net/. Acesso em: 25 julho 2013.

PATIL, P. D.; GUDE, V. G.; DENG, S. Biodiesel Production from Jatropha Curcas, Waste Cooking, and Camelina Sativa Oils. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 48, p. 10850–10856, 2009.

PATON, J. Oils. **1902 Encyclopedia**. 2005. Disponível em: <http://www.1902encyclopedia.com/>. Acesso em: 4 julho 2013.

Indústria e Comércio de Equipamentos e Processos para Biodiesel LTDA (PETROBIO). **Biodiesel: Aspectos Atuais e Viabilidade de Aplicação**. Disponível em: www.petrobio.com.br. Acesso em: 20 maio 2013.

PRADOS, C. P. et al. Simultaneous gas chromatographic analysis of total esters, mono-, di- and triacylglycerides and free and total glycerol in methyl or ethyl biodiesel. **Fuel**, v. 96, p. 476–481, 2012.

PREDOJEVIC, Z. J. The production of biodiesel from waste frying oils: A comparison of different purification steps. **Fuel**, v. 87, p. 3522–3528, 2008.

QIU, F. et al. Biodiesel production from mixed soybean oil and rapeseed oil. **Applied Energy**, v. 88 p. 2050–2055, 2011.

RAMOS, R. A. V. Biocombustíveis. In: REUNIÃO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA. 2006. Ilha Solteira. **Reunião de iniciação científica UNESP**.

REDA, S. Y.; CARNEIRO, P. I. B. Óleos e gorduras: aplicações e implicações. **Revista Analytica**, n.27, p. 60-67, 2007.

ROMERO, A.; CUESTA, C.; MUNIZ, F. J. S. *Trans* fatty acid production in deep fat frying of frozen foods with different oils and frying modalities. **Nutrition Research**, v. 20, n. 4, p. 599-608, 2000.

ROSSETO, M. Rossetto diz que Brasil será, ano que vem, o maior produtor mundial de biodiesel. **BiodieselBR**. 2011. Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com/>>. Acesso em: 21 junho 2013. Entrevista concedida a Sabrina Craide.

RUPPEL, T.; HALL, G. Glicerina livre e total em biodiesel b100 por cromatografia a gás. **Revista Analytica**, n.30, p. 90-95, 2007.

SALM, R. Arborescent Palm Seed Morphology and Seedling Distribution. **Brazilian Journal of Biology**, v.65, n.4, p.711-716, 2005.

SANIBAL, E. A. A.; MANCINI FILHO, J. Perfil de ácidos graxos trans de óleo e gordura hidrogenada de soja no processo de fritura. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 24 n.1, Jan./Mar. 2004.

SANTOS, N. A. **Propriedades termo-oxidativas e de fluxo do biodiesel de babaçu (*orbignya phalerata*)**. 2008. 131p. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Química) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2008.

SCHOBER, S.; SEIDL, I.; MITTELBAACH, M. Ester content evaluation in biodiesel from animal fats and lauric oils. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v.108, p. 309–314, 2006.

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

SHAHIDI, F.; ZHONG, Y. **Lipid Oxidation: Measurement Methods**. Bailey's Industrial Oil and Fat Products, ed. 6, v.6, editor: Copyright, p. 357-358, 2005.

SHIMADZU EUROPA. **Application Book Volume 4 Biodiesel Quality Control**. Disponível em: <<http://www.shimadzu.eu>>. Acesso em: 25 março 2012.

SILVA, C. L. M. **Obtenção de ésteres etílicos a partir da transesterificação do óleo de andiroba com etanol**. 2005. 78p. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Química Inorgânica) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.

SOUSA, S. C. **Estudo da gordura do tambaqui (*colossoma macropomum*) comercializado em boa vista Roraima**. 2011. 45p. Monografia de conclusão de curso (Graduação em Química) – Universidade Federal de Roraima, Boa Vista, 2011.

SOLOMOS, T. W. G. **Química Orgânica 2**. 6 ed. Rio de Janeiro: Copyright, 1996. 554 p.

SUAREZ, P. A. Z. et al. Bicombustíveis a partir de óleos e gorduras: desafios tecnológicos para viabilizá-los. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 768-775, 2009.

TARAVUS, S.; TEMUR, H.; YARTASI, A. Alkali-Catalyzed Biodiesel Production from Mixtures of Sunflower Oil and Beef Tallow. **Energy & Fuels**, v. 23, p. 4112–4115, 2009.

TEIXEIRA, C. M.; MORALES, M. E. Microalga como matéria-prima para a produção de biodiesel. **Biodiesel o novo combustível do Brasil**, 2008.

TRZECIAK, M. B. et al. Utilização de sementes de espécies oleaginosas para produção de biodiesel. **Informativo ABRATES**, v.18, n. 1, 2, 3, p.030-038, 2008.

VALENTE, O. S. et al. Physical–chemical properties of waste cooking oil biodiesel and castor oil biodiesel blends. **Fuel**, v. 90, p.1700–1702, 2011.

VASCONCELOS, A. F. F. **Conformidade de misturas binárias de biodieseis etílicos quanto aos parâmetros reológicos, fluidodinâmicos, oxidativos e carburantes**. 2009. 119 p. Tese de Doutorado (Doutorado em Química) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2009.

VERDUZCO, L. F. R.; RODRÍGUEZ, J. E. R.; JACOB, A. R. J. Predicting cetane number, kinematic viscosity, density and higher heating value of biodiesel from its fatty acid methyl ester composition. **Fuel**, v. 91, p. 102–111, 2012.

WINTER, C. M. G. **Avaliação dos teores de ácidos graxos trans em batata palha comercializada na cidade de Curitiba-PR.** 2006. 103 p. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Tecnologia de alimentos) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2006.

XAVIER, L. A. **Avaliação de óleos usados em fritura coletados na cidade de boa vista, como matéria prima para a produção de biodiesel.** 2011. 38 p. Monografia de conclusão de curso (Graduação em química) – Universidade Federal de Roraima, Boa Vista, 2011.

YUAN, H.; YANG, B.; YANG, J. Predicting properties of biodiesel fuels using mixture topological index. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 86, p. 375-382, 2009.

ZHANG, Y. et al. Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment. **Bioresource Technology**, v. 89, p. 1–16, 2003.

ANEXOS

ANEXO A – Relação dos padrões de ésteres metílicos de ácidos graxos 37 FAMES da Supelco

SIGMA – ALDRICH

FAME Mix Omegawax 250

37-Componentes FAME Mix na Omegawax 250

Condições

Coluna:

Omegawax 250, 30 m x 0.25 mm I.D., 0.25 µm (24136)

Forno: 50 °C (2 min.), 4 °C/min. to 220 °C (15 min.)

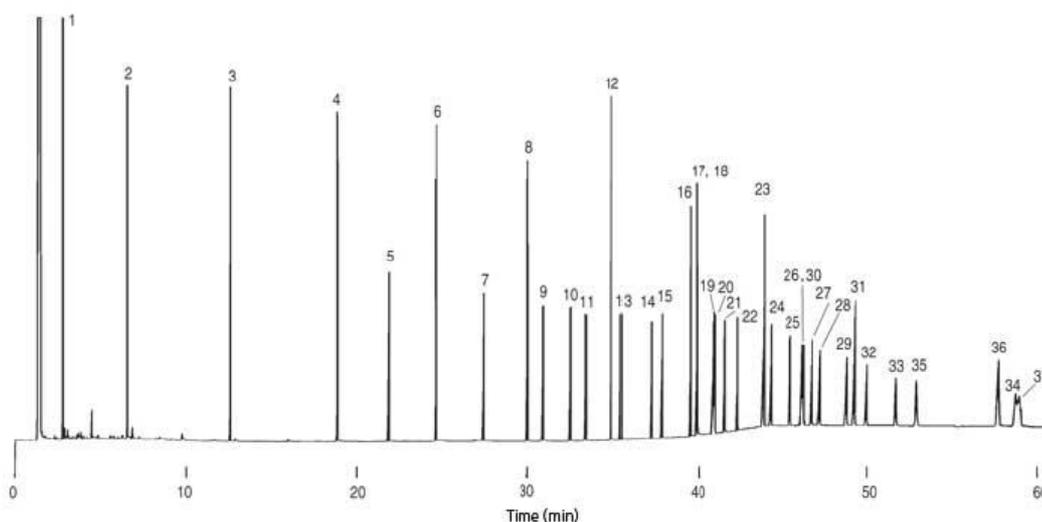
Inj.: 250 °C

Det.: FID, 260 °C

Gás de arraste: hélio, 30 cm/sec @ 205 °C

Injeção: 1 µL, 100:1 split

Amostra: Supelco 37-Componentes FAME Mix (47885-U), analitos com concentrações indicadas em cloreto de metileno.



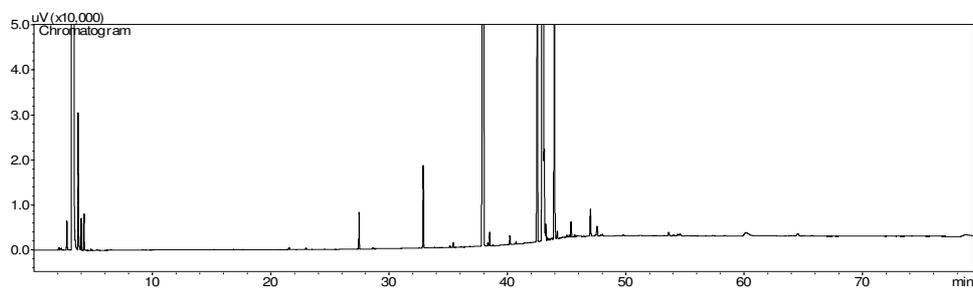
Picos

1. Éster metílico do ácido butírico (C4:0) com 4 wt %
2. Éster metílico do ácido capróico (C6:0) com 4 wt %
3. Éster metílico do ácido caprílico (C8:0) com 4 wt %
4. Éster metílico do ácido cáprico (C10:0) com 4 wt %
5. Éster metílico do ácido undecanoico (C11:0) com 2 wt %
6. Éster metílico do ácido láurico (C12:0) com 4 wt %
7. Éster metílico do ácido tridecanóico (C13:0) com 2 wt %
8. Éster metílico do ácido mirístico (C14:0) com 4 wt %

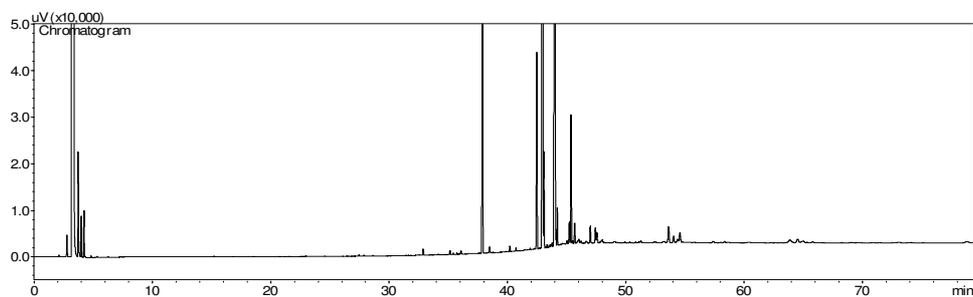
9. Éster metílico do ácido miristoléico (C14:1) com 2 wt %
10. Éster metílico do ácido pentadecanóico (C15:0) com 2 wt %
11. Éster metílico do ácido cis-10-pentadecenóico (C15:1) com 2 wt %
12. Éster metílico do ácido palmítico (C16:0) com 6 wt %
13. Éster metílico do ácido palmitoléico (C16:1) com 2 wt %
14. Éster metílico do ácido heptadecanóico (C17:0) com 2 wt %
15. Éster metílico do ácido cis-10-heptadecenóico (C17:1) com 2 wt %
16. Éster metílico do ácido esteárico (C18:0) com 4 wt %
17. Éster metílico do ácido oléico (C18:1n9c) com 4 wt %
18. Éster metílico do ácido elaídico (C18:1n9t) com 2 wt %
19. Éster metílico do ácido linoléico (C18:2n6c) com 2 wt %
20. Éster metílico do ácido linolelaídico (C18:2n6t) com 2 wt %
21. Éster metílico do ácido γ -linolênico (C18:3n6) com 2 wt %
22. Éster metílico do ácido α -linolênico (C18:3n3) com 2 wt %
23. Éster metílico do ácido araquídico (C20:0) com 4 wt %
24. Éster metílico do ácido cis-11-eicosenóico (C20:1n9) com 2 wt %
25. Éster metílico do ácido cis-11,14-eicosadienóico (C20:2) com 2 wt %
26. Éster metílico do ácido cis-8,11,14-ecosatrienóico (C20:3n6) com 2 wt %
27. Éster metílico do ácido cis-11,14,17-eicosatrienóico (C20:3n3) com 2 wt %
28. Éster metílico do ácido araquidônico (C20:4n6) com 2 wt %
29. Éster metílico do ácido cis-5,8,11,14,17-eicosapentaenóico (C20:5n3) com 2 wt %
30. Éster metílico do ácido heneicosanóico (C21:0) com 2 wt %
31. Éster metílico do ácido behênico (C22:0) com 4 wt %
32. Éster metílico do ácido erúico (C22:1n9) com 2 wt %
33. Éster metílico do ácido cis-13,16-docosadienóico (C22:2) com 2 wt %
34. Éster metílico do ácido cis-4,7,10,13,16,19-docosaheptaenóico (C22:6n3) com 2 wt %
35. Éster metílico do ácido tricosanóico (C23:0) com 2 wt %
36. Éster metílico do ácido lignocérico (C24:0) com 4 wt %
37. Éster metílico do ácido nervônico (C24:1n9) com 2 wt %

ANEXO B - Cromatogramas obtidos por CG-DIC das 11 amostras de biodiesel do óleo usado de fritura

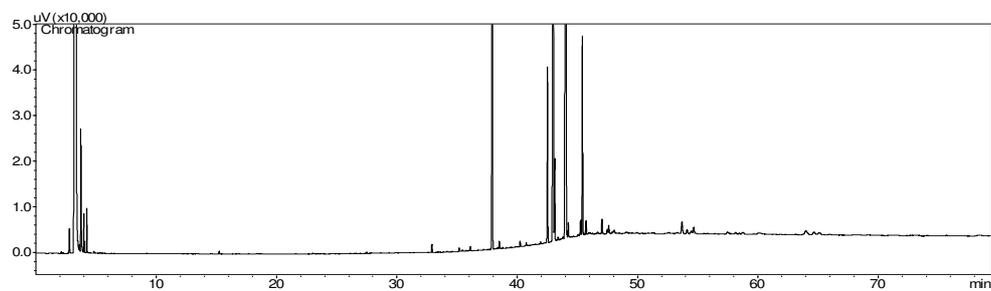
Cromatograma 1 - Ésteres metílicos do óleo obtido de frituras de batatas (A).



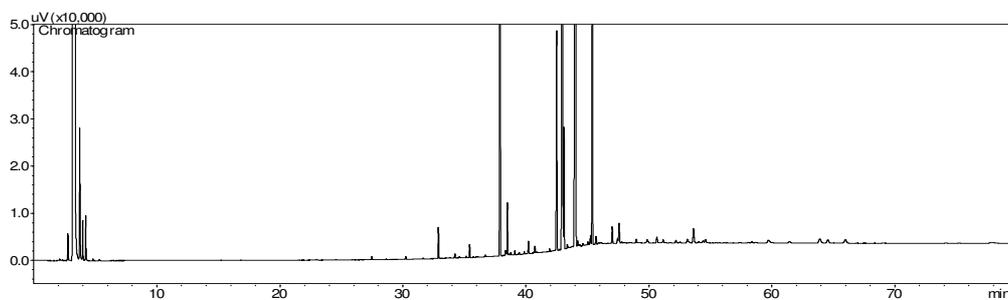
Cromatograma 2 - Ésteres metílicos do óleo obtido em pastelaria (B).



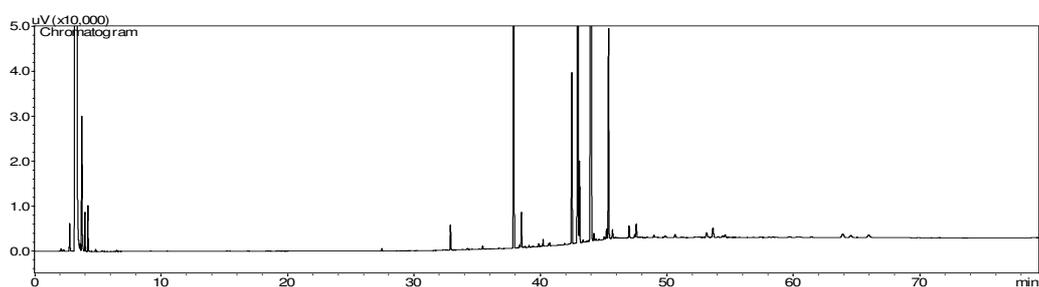
Cromatograma 3 - Ésteres metílicos do óleo obtido de fritura de salgados (C).



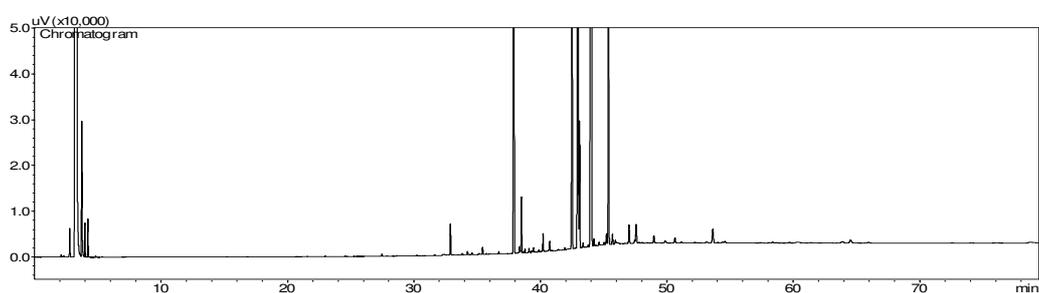
Cromatograma 4 - Ésteres metílicos do óleo obtido de restaurante Self-Service (D).



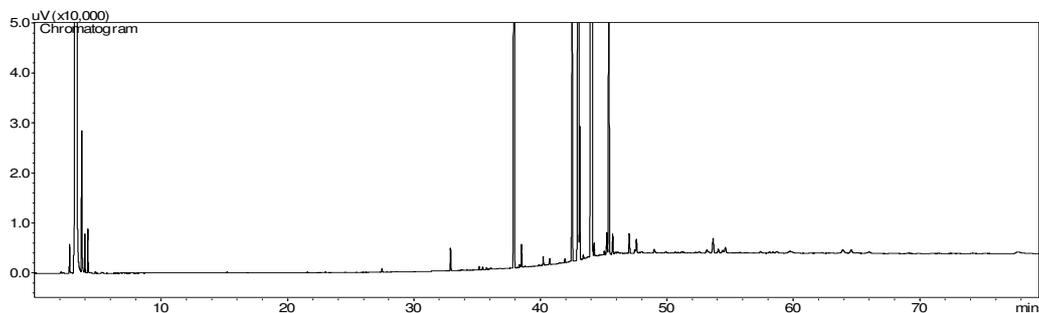
Cromatograma 5 - Ésteres metílicos do óleo obtido de restaurante especializado em fritura de peixe (E).



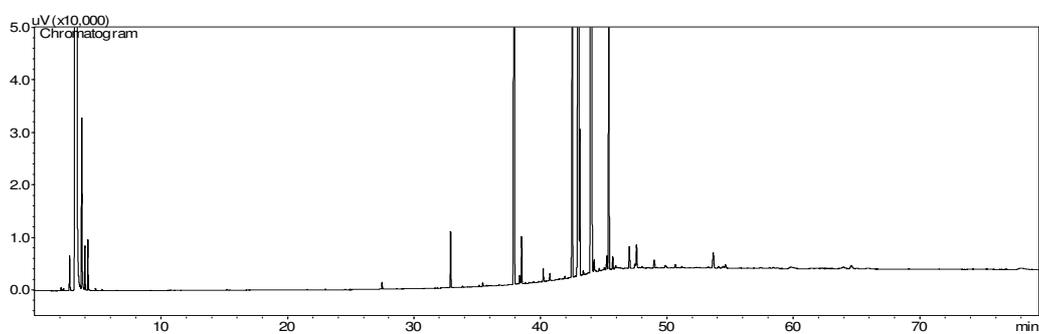
Cromatograma 6 - Ésteres metílicos do óleo obtido de fritura de porco (F).



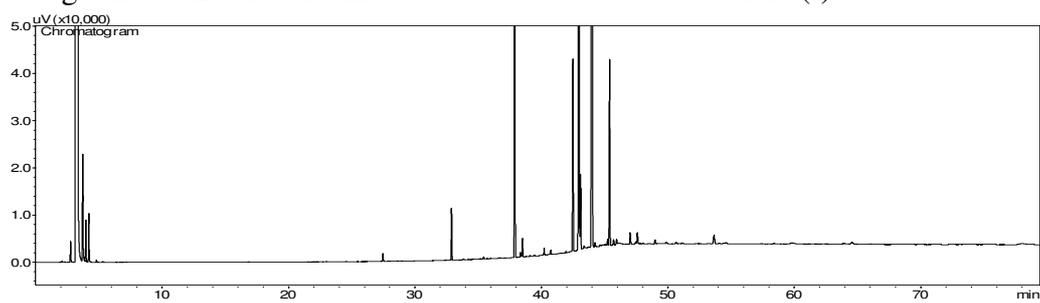
Cromatograma 7 - Ésteres metílicos do óleo obtido em residência (G).



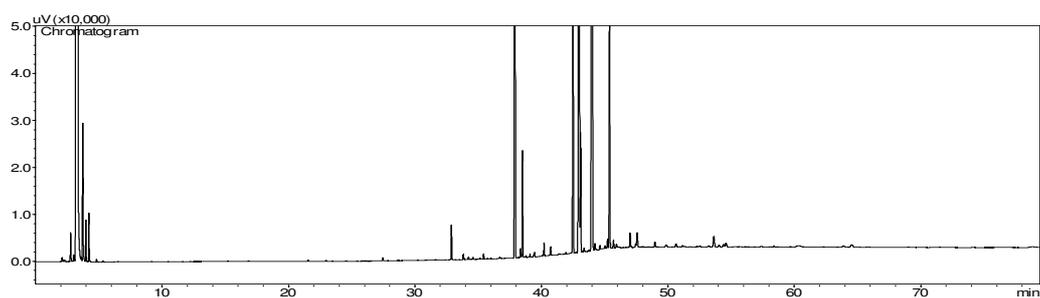
Cromatograma 8 - Ésteres metílicos do óleo obtido em residência (H).



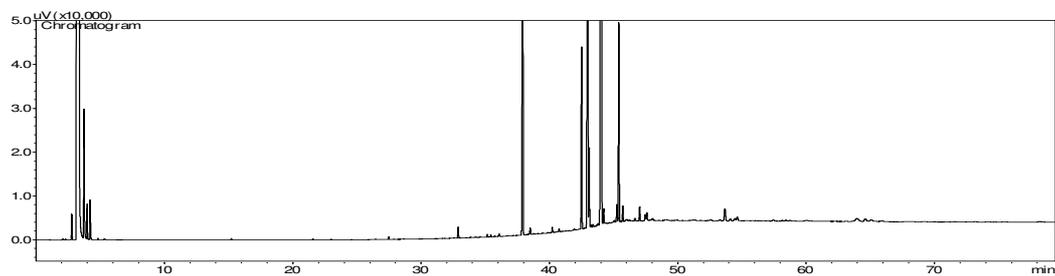
Cromatograma 9 - Ésteres metílicos do óleo obtido em residência (I).



Cromatograma 10 - Ésteres metílicos do óleo obtido em residência (J).

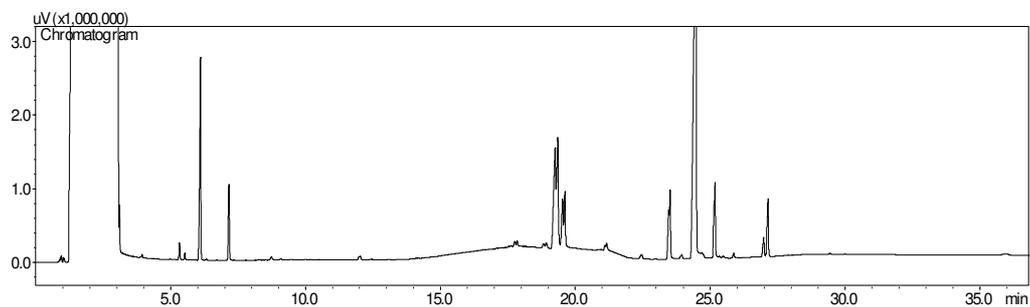


Cromatograma 11- Ésteres metílicos do óleo obtido em empresa especializada em fritura de salgados congelados (K).

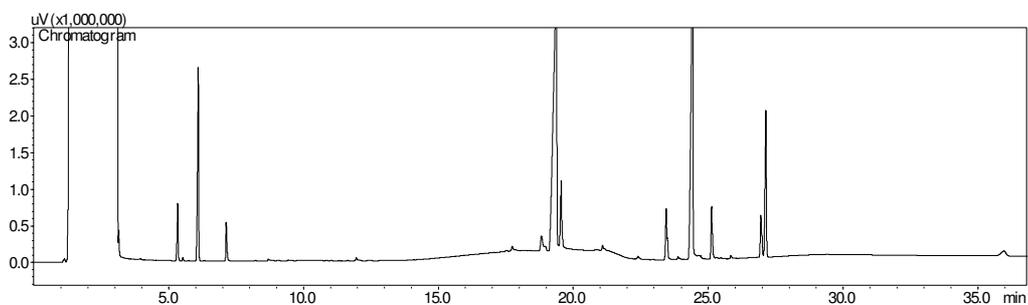


ANEXO C – Cromatogramas obtidos da quantificação de glicerina e glicérides (EN14105)

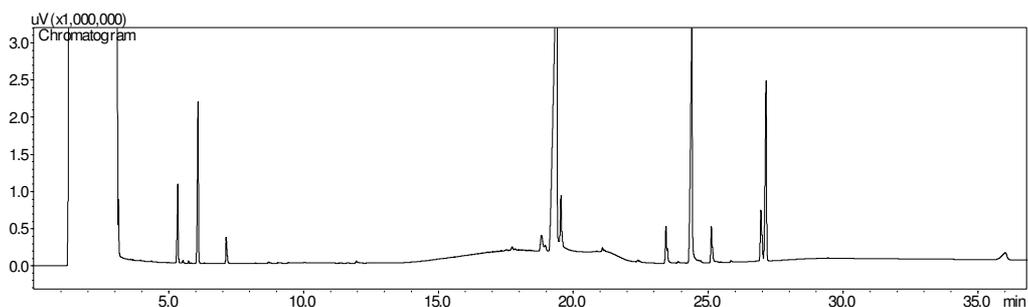
Cromatograma 1 – Solução padrão número 1, de menor concentração dos componentes.



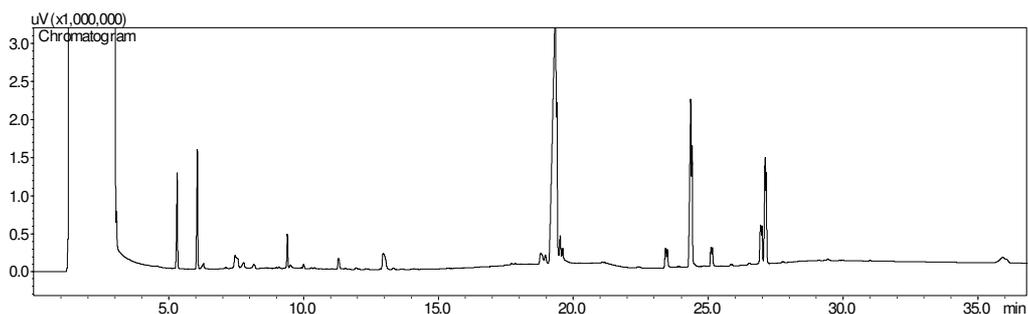
Cromatograma 2 – Solução padrão número 2, de concentração intermediária dos componentes.



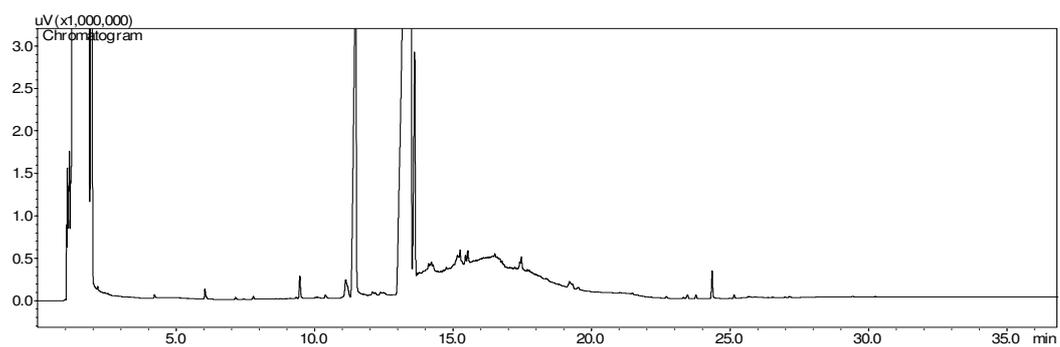
Cromatograma 3 – Solução padrão número 3, de concentração intermediária dos componentes.



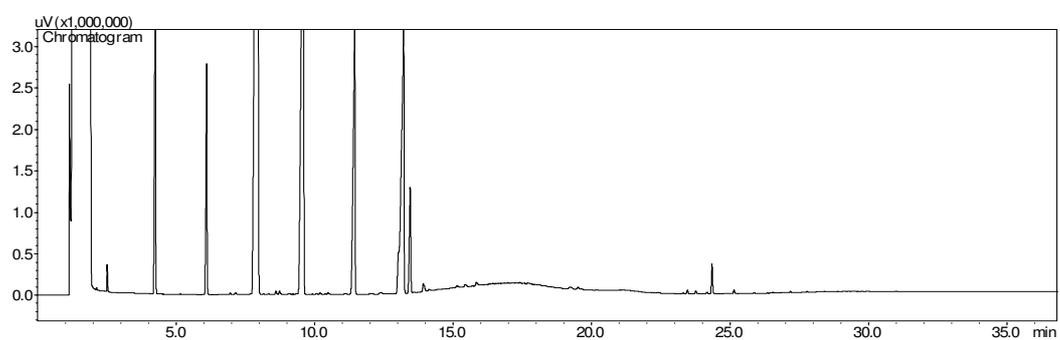
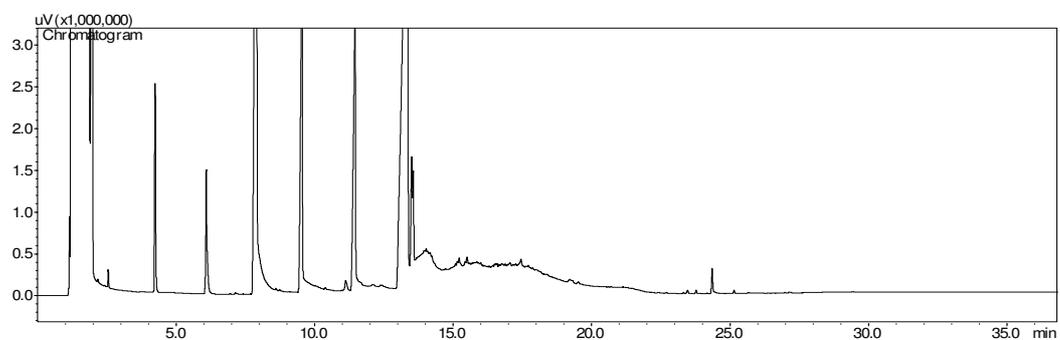
Cromatograma 4 – Solução padrão número 4, de maior concentração dos componentes.



Cromatograma 5 – Biodiesel do óleo usado de fritura (BOUF).



Cromatograma 6 – Biodiesel do óleo da amêndoa de inajá (BOAI).

Cromatograma 7 – Blenda do biodiesel de fritura e de inajá 50% (BFI₅₀).

APÊNDICES

APÊNDICE A- Composição total em ésteres de ácidos graxos das 11 amostras de óleos usados de fritura.

Ésteres metílicos de ácido graxos	Amostras (Percentual em área)										
Ácidos graxos saturados	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
Caprílico (C8:0)	-	-	0,05	-	-	-	0,02	-	-	-	0,03
Cáprico (C10:0)	0,02	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Láurico (C12:0)	0,36	0,03	0,03	0,04	0,05	0,03	0,03	0,07	0,16	0,05	0,05
Tridecanóico (C13:0)	-	-	-	0,03	-	-	-	-	-	-	-
Mirístico (C14:0)	0,83	0,11	0,14	0,42	0,50	0,41	0,23	0,60	1,08	0,47	0,21
Pentadecanóico (C15:0)	0,05	-	0,03	0,18	0,06	0,10	0,02	0,03	0,04	0,07	0,04
Palmítico (C16:0)	39,10	13,22	12,45	12,02	13,53	13,34	11,56	14,73	12,76	14,90	12,14
Heptadecanoico (C17:0)	0,09	0,10	0,10	0,18	0,14	0,24	0,09	0,14	0,15	0,18	0,11
Esteárico (C18:0)	4,60	3,70	3,41	3,37	3,62	5,31	3,13	4,54	4,39	4,84	3,70
Araquídico (C20:0)	0,34	0,38	0,33	0,29	0,30	0,31	0,24	0,30	0,31	0,25	0,34
Heneicosanóico (C21:0)	-	0,03	0,03	-	-	-	-	-	-	-	0,03
Behênico (C22:0)	0,07	0,54	0,42	0,39	0,38	0,37	0,29	0,34	0,37	0,30	0,45
Tricosanóico (C23:0)	-	0,05	0,04	0,05	0,04	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,04
Lignocérico (C24:0)	0,07	0,21	0,18	0,13	0,13	0,12	0,09	0,12	0,13	0,11	0,16
Total	45,53	18,37	17,21	17,10	18,75	20,26	15,73	20,90	19,42	21,20	17,30
Ácidos graxos monos-insaturados											
Miristoléico (C14:1)	-	-	-	-	-	0,02	-	-	-	0,07	-
10-Pentadecenóico (C15:1c)	-	0,06	0,08	-	-	-	0,02	-	-	-	0,05
Palmitoléico (C16:1)	0,14	0,12	0,14	0,75	0,72	0,77	0,23	0,52	0,41	1,47	0,13
10-Heptadecenoico (C17:1c)	0,03	0,07	0,07	0,10	0,07	0,14	0,07	0,09	0,10	0,14	0,07
Oléico e Elaídico (C18:1 n9 c e t)	44,64	26,67	22,15	22,72	23,53	25,02	21,54	26,81	27,02	29,11	23,41
11-Eicosenóico (C20:1 n9c)	0,15	0,26	0,21	0,38	0,37	0,37	0,20	0,37	0,33	0,28	0,20
Erúcido (C22:1 n9)	0,05	0,36	0,24	0,10	0,11	0,05	0,12	0,08	0,06	0,12	0,16
Total	45,01	27,54	22,89	24,05	24,80	26,37	22,18	27,87	27,92	31,19	24,02
Ácidos graxos poli-insaturados											
Linoléico (C18:2 n6 c)	8,26	45,62	50,56	49,04	47,55	45,16	52,44	43,85	44,84	40,46	49,87
Linolelaídico (C18:2 n6 t)	0,09	0,69	0,32	0,11	0,18	0,12	0,16	0,17	0,12	0,12	0,37
γ-Linolênico (C18:3 n6)	-	-	-	0,06	0,04	0,05	0,02	0,04	0,07	0,07	-

Continua

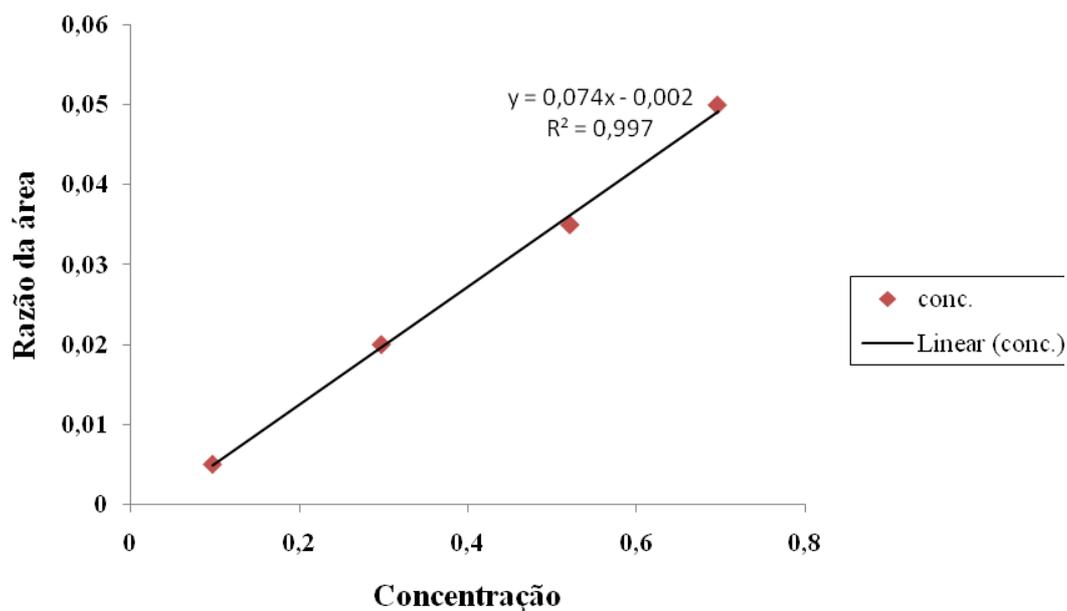
APÊNDICE A- Composição total em ésteres de ácidos graxos das 11 amostras de óleos usados de fritura

α -Linolênico (C18:3 n3)	0,17	2,55	4,15	5,30	4,72	4,55	6,30	4,07	4,38	3,79	4,34
11,14-Eicosadienóico (C20:2c)	-	0,03	0,03	0,08	0,06	0,14	0,07	0,14	0,13	0,10	0,03
8,11,14-Eicosatrienóico(C20:3 n6c)	0,02	-	-	0,09	0,08	0,07		0,06	0,07	0,06	-
11,14,17-Eicosatrienóico (C20:3 n3c)	-	0,03	-	0,14	0,11	0,11	0,02	0,06	0,07	0,07	-
Araquidônico (C20:4 n6)	-	0,04	0,04	0,06	0,03	0,03	0,03	0,03	-	0,03	0,03
5,8,11,14,17-Eicosapentaenóico (C20:5 n3c)	-	0,04	0,07	0,14	0,22	0,04	0,06	0,03	-	0,03	-
4,7,10,13,16,19-Docosahexaenóico (C22:6 n3c)	-	-	0,05	0,15	0,15	-	0,04	-	-	-	-
Total	8,54	49,00	55,22	55,17	53,14	50,27	59,14	48,45	49,68	44,73	54,64
Não determinados	0,92	5,09	4,68	3,57	3,31	3,10	2,95	2,78	2,98	2,88	4,04

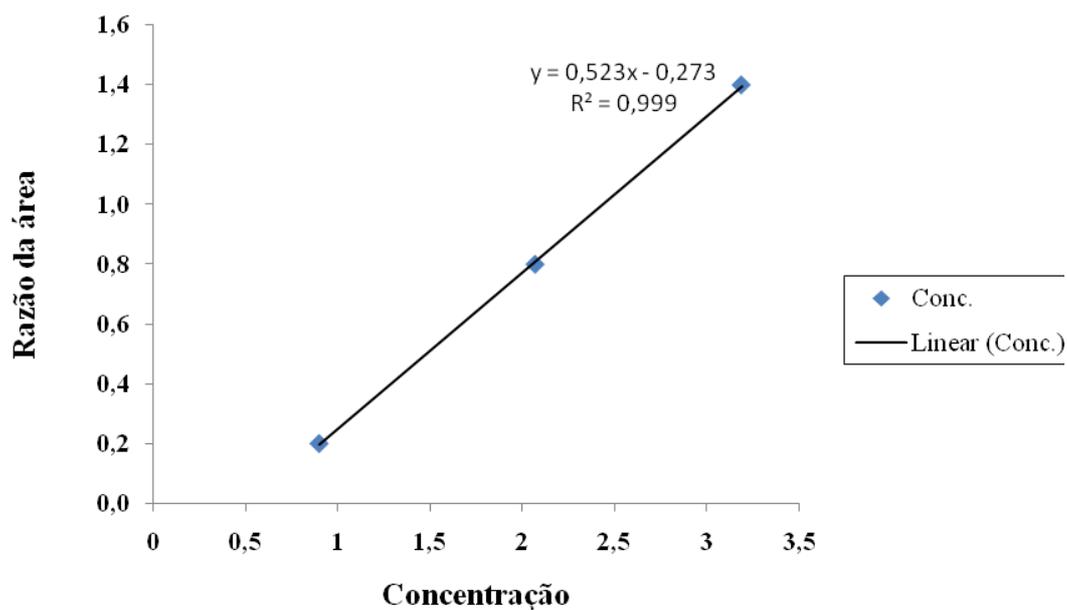
A- Óleo obtido de frituras de batatas; B- Óleo obtido em pastelaria; C- Óleo obtido de fritura de diversos salgados; D- Óleo obtido de restaurante Self-Service; E - Óleo obtido de restaurante especializado em fritura de peixe; F - Óleo obtido de fritura de porco; G, H, I e J- óleos obtidos em diferentes residências; K- Óleo obtido em empresa especializada em fritura de salgados congelados.

APÊNDICE B - Curvas de calibração das quatro soluções padrões usadas no método EN14105 para quantificação de glicerina e glicerídeos

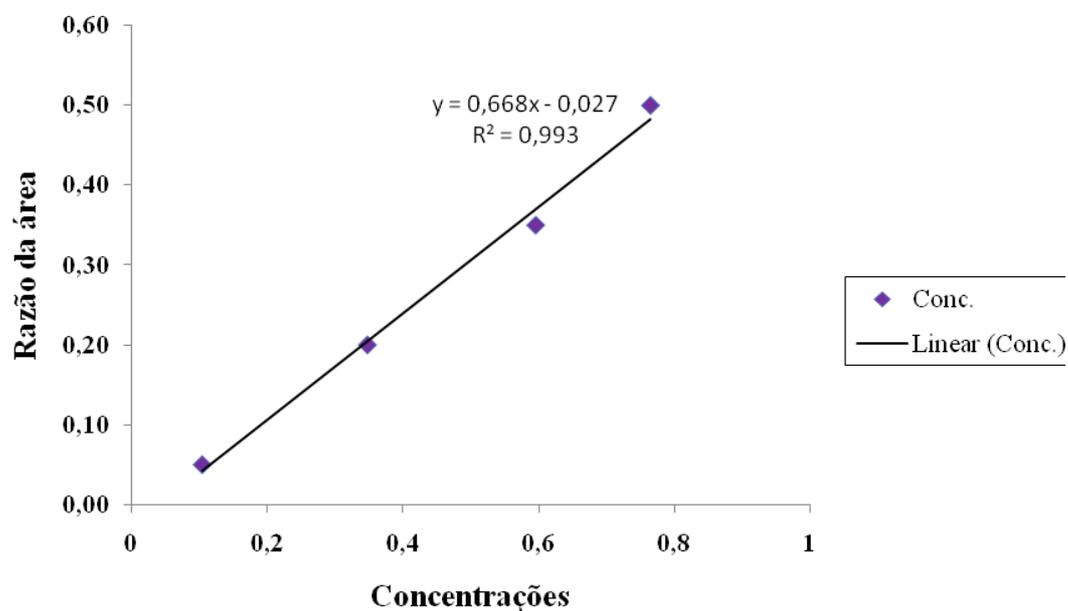
Curva de calibração 1 – Concentrações da glicerina.



Curva de calibração 2 – Concentrações da mono-oleína.



Curva de calibração 3 – Concentrações da dioleína



Curva de calibração 4 – Concentrações da trioleína

