



UNIVERSIDADE DO ESTADO DO RIO GRANDE DO NORTE – UERN
FACULDADE DE CIÊNCIAS EXATAS E NATURAIS - FANAT
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS NATURAIS - PPGCN
MESTRADO EM CIÊNCIAS NATURAIS - MCN



LÁZARO TAVARES DE FARIAS

**PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DE ÓLEO DE FRITURAS USANDO IODO
SUBLIMADO COMO CATALISADOR**

MOSSORÓ - RN

2017

LÁZARO TAVARES DE FARIAS

PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DE ÓLEO DE FRITURAS USANDO IODO
SUBLIMADO COMO CATALISADOR

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Ciências Naturais da Universidade do Estado do Rio Grande do Norte – UERN, área de concentração: Recursos Naturais, como requisito para obtenção do título de Mestre em Ciências Naturais.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Gonzaga de Oliveira
Matias.

Co-orientador: Prof. Dr. Carlos Henrique Catunda
Pinto.

MOSSORÓ - RN

2017

© Todos os direitos estão reservados a Universidade do Estado do Rio Grande do Norte. O conteúdo desta obra é de inteira responsabilidade do(a) autor(a), sendo o mesmo, passível de sanções administrativas ou penais, caso sejam infringidas as leis que regulamentam a Propriedade Intelectual, respectivamente, Patentes: Lei nº 9.279/1996 e Direitos Autorais: Lei nº 9.610/1998. A mesma poderá servir de base literária para novas pesquisas, desde que a obra e seu(a) respectivo(a) autor(a) sejam devidamente citados e mencionados os seus créditos bibliográficos.

Catálogo da Publicação na Fonte.
Universidade do Estado do Rio Grande do Norte.

F224p Farias, Lázaro Tavares de Farias
Produção de Biodiesel a partir de Óleo de Frituras usando Iodo Sublimado como Catalisador. / Lázaro Tavares de Farias Farias. - MOSSORÓ RN, 2017.
39p.

Orientador(a): Prof. Dr. Luiz Gonzaga de Oliveira Matias Matias.

Dissertação (Mestrado em Programa de Pós-Graduação em Ciências Naturais). Universidade do Estado do Rio Grande do Norte.

1. Biodiesel. I. Matias, Luiz Gonzaga de Oliveira Matias. II. Universidade do Estado do Rio Grande do Norte. III. Título.

LÁZARO TAVARES DE FARIAS

PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DE ÓLEO DE FRITURAS USANDO IODO
SUBLIMADO COMO CATALISADOR

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Ciências Naturais da Universidade do Estado do Rio Grande do Norte – UERN, área de concentração: Recursos Naturais, como requisito para obtenção do título de Mestre em Ciências Naturais.

Aprovado em: 06/09/2017

BANCA EXAMINADORA

Orientador - Prof. Dr. Luiz Gonzaga de Oliveira Matias
UERN

Examinador - Prof. Dr. Carlos Henrique Catunda Pinto
UERN

Examinador - Prof. Dra. Aline Maria Sales Solano
UFRN

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelo dom da vida, e por me proporcionar a realização desse sonho e de muitos outros.

Aos meus pais e família, Maria Nila Alves De Farias e Raimundo Tavares De Farias pelo amor, carinho, e dedicação em minha educação.

Aos meus verdadeiros amigos, principalmente Leonardo, Ronaldo, Simone, Adriano, Flaviano, Patrick... que durante o período acadêmico mostraram todo significado de uma amizade verdadeira.

Ao meu orientador, Luiz Gonzaga de Oliveira Matias, que colaboraram expressivamente na minha formação científica.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Ciências Naturais, que me incentivaram e me deram forças para poder trilhar esse caminho.

Aos meus eternos professores de química da UERN, minha profunda gratidão e respeito àqueles que me ensinaram a pensar diferente sobre coisas da vida que nem sonhava que existiam.

Muito obrigado!!!

O que sabemos é uma gota e o que ignoramos é um oceano

Isaac Newton

RESUMO

Diante dos acontecimentos climáticos, econômicos e sociais ocorridos nas últimas décadas, à humanidade passou a buscar novas fontes de energia que suprissem as necessidades do uso do petróleo, visando fontes energéticas mais renováveis e que favorecesse a conservação do meio ambiente. O biodiesel é um biocombustível, biodegradável e ambientalmente correto, derivado de fontes renováveis, como óleos vegetais e gorduras animais, obtido através de um processo de transesterificação, no qual ocorre a transformação de triglicerídeos em moléculas menores de ésteres de ácidos graxos.

A motivação de se investir em biocombustíveis está relacionada, principalmente, ao conceito de desenvolvimento sustentável. Para isso, os aspectos sociais, econômicos e ambientais deverão estar equilibrados, permitindo sua viabilidade. Dentro dessas exigências, os triglicerídeos, como óleos vegetais e animais, são consideradas alternativas viáveis para o desenvolvimento de biodiesel principalmente por se tratarem de fontes renováveis, de grande variedade e fácil biodegradabilidade.

A partir deste contexto, o biodiesel tem sido usado em adição ou substituição ao diesel nos setores de transporte e geração de energia em todo mundo, a fim de minimizar os impactos ambientais. Dentro dessa vertente este trabalho contribui através do estudo da produção de biodiesel, por meio do reaproveitamento do óleo de fritura, pois o descarte indevido deste óleo gera resíduos sólidos prejudiciais ao meio ambiente.

O presente trabalho tem como objetivo obter biodiesel do óleo de fritura usando Iodo sublimado como catalisador nas reações de transesterificação via método tradicional e ultrassom, com a finalidade de fazer um estudo comparativo do rendimento obtido nos dois métodos.

Palavras-chave: Biodiesel; Óleo de fritura; transesterificação; iodo; ultrassom.

ABSTRACT

In the face of the climatic, economic and social events that occurred in the last decades, humanity began to seek new sources of energy that would meet the needs of the use of petroleum, aiming at more renewable energy sources and favoring the conservation of the environment. Biodiesel is a biofuel, biodegradable and environmentally correct, derived from renewable sources such as vegetable oils and animal fats, obtained through a process of transesterification, in which the transformation of triglycerides occurs into smaller molecules of esters of fatty acids.

The motivation to invest in biodiesel is mainly related to the concept of sustainable development. For this, the social, economic and environmental issues should be balanced, allowing its viability. Within these requirements, triglycerides, vegetable oils and animal, are considered viable alternatives for the development of biodiesel, mainly because they are renewable sources of variety and easy biodegradability. In this sense, the algae would present the advantage of producing a large amount of raw material in a short time, due to its rapid growth.

From this context, biodiesel has been used in addition or substitution to diesel in the transportation and power generation sectors worldwide, in order to minimize environmental impacts. In this section, this work contributes through the study of the production of biodiesel, through the reuse of the frying oil, as the undue discard of this oil generates solid residues harmful to the environment.

The present work aims to obtain biodiesel from the frying oil using sublimated iodine as a catalyst in the transesterification reactions, via traditional method and ultrasound, with the purpose of making a comparative study of the yield obtained in the two methods.

Keywords: Biodiesel; Frying oil; Transesterification; iodine; Ultrasound.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 01: Potencialidade brasileira para produção de biodiesel.....	17
FIGURA 02: Matérias primas para produção de biodiesel	17
FIGURA 03: Reação de transesterificação para obtenção do biodiesel	20
FIGURA 04: Espectro de ressonância magnética nuclear de prótons. do óleo reciclado.....	26
FIGURA 05: Espectro de infravermelho do biodiesel do óleo reciclado.....	27
FIGURA 06: Espectro de infravermelho do óleo reciclado.....	28

LISTA DE GRÁFICOS

GRÁFICO 01: Oferta Interna de Energia no Brasil em 2009.....	15
GRÁFICO 02: Espectro de ressonância magnetica nuclear de prótons.....	32
GRÁFICO 03: Espectro de ressonância magnetica nuclear de prótons.....	33
GRÁFICO 04: Espectro de ressonância magnetica nuclear de prótons.....	34
GRÁFICO 05: Espectro de Ressonância Magnetica Nuclear de Prótons do Biodiesel do Frituras.....	35

LISTA DE TABELAS

TABELA 01: Análises físico-químicas do óleo de frituras.....30

TABELA 02: Análises físico-químicas do óleo do biodiesel de frituras.....31

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	12
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	14
2.1. BIODIESEL	14
2.2. BIODIESEL NO BRASIL.....	15
2.3. MATERIAS PRIMAS.	17
2.4. VANTAGENS DO USO NO BRASIL	19
2.5. PRODUÇÃO DO BIODIESEL	19
2.6. REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO.....	20
2.7. USO DO ULTRASSOM PARA A SINTESE DE REAÇÕES ORGÂNICAS	21
2.8. MÉTODOS ANALÍTICOS PARA O BIODIESEL	22
3. OBJETIVOS	23
3.1. OBJETIVO GERAL	23
3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	23
4. METODOLOGIA	24
4.1. OBTENÇÃO DA MATÉRIA- PRIMA (ÓLEO DE FRITURAS).....	24
4.2. PROCESSO DE PRÉ-TRATAMENTO DA MATÉRIA-PRIMA	24
4.3. PROCEDIMENTOS PARA PRODUÇÃO DO BIODIESEL	24
4.3.1 Transesterificação do óleo reciclado usando iodo como catalisador.....	24
4.3.2 Método de Preparação do Biodiesel via ultrassom.....	25
4.3.3 Propriedades físico-químicas do óleo reciclado e do Biodiesel.....	27
4.3.4 Ressonância Magnética Nuclear de Prótons.....	29
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	30
5.1. Purificação do óleo reciclado de Frituras.....	30
5.2. Análise Espectrométrica do óleo e do Biodiesel.....	32
5.2.1. Ressonância Magnética Nuclear de Prótons do óleo reciclado.....	32
5.2.2. Espectro de Infravermelho do óleo reciclado.....	33
5.3. Análise Espectrométrica do Biodiesel do óleo de Frituras.....	34
5.3.1. Espectro de Infravermelho do Biodiesel do óleo de Frituras.....	34
5.3.2. Espectro de Ressonância Magnética Nuclear de Prótons.....	35
CONCLUSÃO	36
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	37

1. INTRODUÇÃO

Devido aos acontecimentos climáticos, econômicos e sociais ocorridos nas últimas décadas, a humanidade passou a buscar novas fontes de energia que minimizassem a dependência da produção do petróleo, visando fontes energéticas mais renováveis e que favorecessem a conservação do meio ambiente. Dentro deste contexto, o biodiesel tem sido usado em adição ou substituição ao diesel nos setores de transporte e geração de energia em todo mundo, a fim de minimizar os impactos ambientais (KNOTHE et al., 2006).

O termo biodiesel se refere aos “ésteres metílicos ou etílicos obtidos por transesterificação de óleos vegetais e/ou gorduras de animais que podem ser utilizados puros ou misturados em qualquer proporção com o diesel convencional”. (AGARWAL, 2007; ANP, 2009).

Já a definição para o biodiesel proposta pela norma ASTM (American Society for Testing and Materials) é a seguinte: ésteres monoalquílicos de ácidos graxos de cadeia longa derivados de lipídios renováveis, como por exemplo: óleos vegetais ou gorduras animais; os quais empregam nos motores de ignição por compressão (motores diesel) ou em caldeiras de aquecimento. A norma Americana para a produção de Biodiesel é a ASTM D6751 (2006) e a norma Européia é a UNE-EN 14214 (2003).

Há dezenas de espécies de oleaginosas no Brasil que podem produzir biodiesel, mais as matérias-primas mais típicas sua produção são os óleos vegetais refinados. Tem-se mais de 350 cultivos de oleaginosas identificadas, das quais somente, palma, girassol, cártamo (sunflower), semente de algodão, canola e amendoim são considerados alternativos potenciais para uso em motores diesel. (GOERING et al, 1982).

Outras matérias-primas como óleos e gorduras residuais têm-se tornados interessantes, pois, apresentam as seguintes vantagens: A primeira de cunho tecnológico por dispensar o processo de extração do óleo; a segunda, de cunho econômico, que seria o custo da matéria-prima, pois por se tratar de um resíduo o óleo residual de fritura já tem seu preço de mercado estabelecido; e a terceira, de cunho ambiental, caracteriza-se pela destinação adequada de um resíduo que, em geral, é descartado inadequadamente impactando o solo e o lençol freático. Resíduos como óleos e gorduras usadas em frituras são gerados em grandes quantidades pelas lanchonetes, cozinhas industriais, restaurantes e fast-food em geral (cvengros; cevengrosova, 2004; HOLANDA, 2004).

Hoje, no Brasil, parte do óleo vegetal residual oriundo do consumo humano é destinado a fabricação de sabões (MITTELBACH, 1988; NETO et al., 2000) e, em menor

volume, à produção de biodiesel (COSTA NETO et al., 2000, FERRARI, OLIVEIRA e SCABIO, 2005). Entretanto, a maior parte deste resíduo é descartada na rede de esgoto, sendo considerado um crime ambiental inadmissível.

A reciclagem de óleos de frituras para a produção de biocombustíveis não somente retiraria um composto indesejado do meio ambiente, que muitas vezes é lançado nas redes de esgotos, lixões, aterros sanitários, solos e cursos d'água, mas também permitiria a geração de uma fonte de energia renovável, alternativa e menos poluente (LIN, 2012; DALAI, 2014; WANG, 2014; CANAKCI, 2014; SANTANA, 2014).

Diante de todo esse contexto é que veio a motivação para realização deste trabalho que envolve desde a etapa de reciclagem do óleo residual de fritura, passando pela produção com o uso de micro-ondas que se têm mostrado uma alternativa em sínteses químicas, caracterização do biodiesel e, por fim, enfatizar sua importância e a possibilidade de reciclar esses materiais e transformá-los em biocombustíveis (ZHAO, 2012; DALL'OGGIO, 2014; ANI, 2012; GUDE, 2014).

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Muitos estudos têm frisado sobre o esgotamento das fontes de energia fóssil para as próximas décadas, indicando a necessidade de buscar outras fontes alternativas de energia. Essa questão, aliada a outras como preservação do meio ambiente, implica em oportunidades para a viabilização econômica de novas fontes de energia oriundas da biomassa. Os biocombustíveis constituem apenas um segmento das bioenergias que incluem ainda o carvão vegetal, o biogás, a lenha e a cogeração da energia elétrica e calor a partir das biomassas. O uso do etanol, biodiesel, carvão vegetal, biogás e energia obtida a partir de resíduos do agronegócio desperta interesse crescente em muitos países.

As principais matérias-primas para a produção nacional do biodiesel são: mamona, babaçu, palma (dendê), soja, milho, girassol, amendoim, algodão, canola, e macaúba, entre outras oleaginosas existentes no país. O combustível também pode ser obtido a partir de óleos residuais e de gorduras animais. Além de ser uma tecnologia limpa, o emprego do biodiesel no óleo diesel de petróleo polui menos o meio ambiente e também traz vantagens econômicas. Os dados aqui apresentados servirão de subsídio a elaboração de um texto sobre as alternativas tecnológicas de processos para se obter biodiesel.

2.1. BIODIESEL

Biodiesel é definido como o produto da reação de gordura animal ou vegetal com álcool (reação de transesterificação). Tecnicamente podemos dizer que dos triglicerídeos presentes nessas matérias graxas (óleos vegetais ou animais), ésteres monoalquílicos (como os ésteres de etila e de metila) são produzidos pela reação com um álcool primário (etanol ou metanol) em meio preferencialmente alcalino. Esses ésteres também podem ser obtidos a partir de ácidos graxos livres, mas, nesse caso, a reação é de esterificação, e sua condução deve ser em meio preferencialmente ácido.

No Brasil, segundo a Lei nº 11.097, aprovada no Congresso Nacional em 13 de janeiro 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 combustível de origem fóssil” (www.biodiesel.gov.br, 2010).

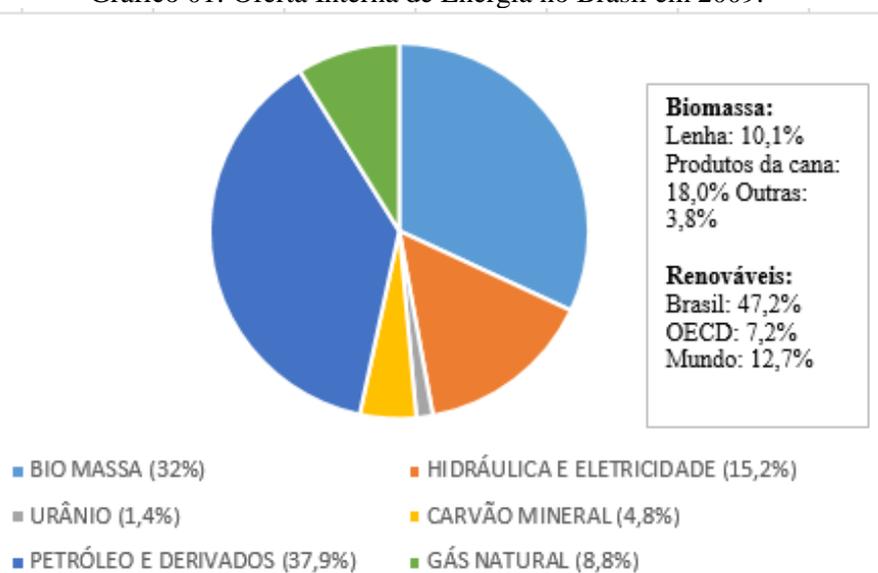
Segundo informações da Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais (Abiove), em cada Estado e região do país, está sendo avaliado pelo Mapa o desenvolvimento das cadeias produtivas de diferentes óleos vegetais. Para a região Norte: dendê, babaçu, soja e gordura animal; para o Nordeste: babaçu, soja, mamona, dendê, algodão, coco, gordura animal e óleo de peixe; para a região Sul: soja, colza, girassol, algodão, gordura animal e óleo de peixe; e, para o Sudeste: soja, mamona, algodão, girassol, gordura animal e óleo de peixe.

A utilização do biodiesel está associada a substituição de combustíveis fósseis em motores do ciclo diesel sem haver a necessidade de nenhuma modificação nesse motor. Pode ser consumido puro (B100), em mistura com o diesel de petróleo (B20), ou numa proporção baixa como aditivo de 1% a 5% (B1 a B5).

2.2. BIODIESEL NO BRASIL

O Brasil é considerado um país que possui uma matriz energética das mais limpas do mundo. Em 2009, segundo a Resenha Energética Brasileira divulgada em março de 2010 pelo Ministério de Minas e Energia, aproximadamente 47,2% da energia fornecida pelo país foi de origem renovável, como mostrado na Figura 1, que ilustra a estrutura da Oferta Interna de Energia (OIE) de 2009. Observam-se à direita do gráfico, as vantagens comparativas de 47,2% de fontes renováveis na matriz energética brasileira, contra apenas 7,2% nos países da Organização de Cooperação e de Desenvolvimento Econômico (OECD) e de 12,7% na média mundial.

Gráfico 01: Oferta Interna de Energia no Brasil em 2009.



Fonte: Resenha Energética Brasileira, 2010.

A inserção do biodiesel na matriz energética brasileira trará vantagens ambientais, sociais e econômicas. Não se pode deixar de mencionar, também, o impacto favorável sobre a imagem do país no exterior, na medida em que projetos brasileiros sejam beneficiados com um número crescente de financiamentos no âmbito do Mecanismo de Desenvolvimento Limpo. A atenção ao meio ambiente é uma das formas mais eficazes de projetar o nome de um país no cenário internacional.

O biodiesel é visto pelo governo brasileiro como uma opção ambientalmente correta para a economia de divisas e a geração de renda. Fatores como clima favorável, grande extensão de solo agricultável, vocação para o agro-negócio e preço do petróleo elevado se somam para tornar esta alternativa também economicamente competitiva.

Assim como para a cana de açúcar, principal matéria prima para a produção do etanol, a produção de oleaginosas exige também novas áreas de terra, sem que se promova uma competição com a agricultura de alimentos.

O potencial brasileiro para produção de biocombustíveis se expande para o Nordeste, onde, além de cana de açúcar, é possível cultivar mamona, amendoim, gergelim, babaçu, entre outras oleaginosas. Somente para mamona, existe uma área de mais de 4,5 milhões de hectares aptas ao seu cultivo.

No Norte, o dendê se destaca como a grande opção, pois existe mais de 50 milhões de hectares de áreas desmatadas, grande parte disso com aptidão para o seu plantio. A soja, o girassol, o algodão e a canola despontam como as principais alternativas para o Centro Oeste, o Sudeste e o Sul do Brasil.

Com a finalidade de ilustrar a distribuição das oleaginosas no território brasileiro, a figura 2 permite a visualização das regiões brasileiras segundo as principais matérias primas considerando-se as condições edafoclimáticas do zoneamento agroecológico.

Figura 01: Potencialidade brasileira para produção de Biodiesel.



Fonte: SEBRAE, 2007.

2.3. MATÉRIAS PRIMAS

O biodiesel pode ser produzido a partir de óleos vegetais virgens, gordura animal (sebo bovino, óleos de peixes, banha de porco, entre outras matérias graxas de origem animal) ou de óleos e gorduras residuais, resultantes de processamentos domésticos, comerciais e industriais (Figura 3).

Figura 02: Matérias primas para a produção de biodiesel.

 Algas	 Girassol	 Mamona	 Palma	 Canola
 Óleo de Fritura	 Algodão	 Pinhão Manso	 Buriti	 Castanha
 Sebo Bovino	 Soja	 Amendoim	 Nabo Forrageiro	 Eucalipto
 Tungue	 Babaçu	 Macaúba	 Crambe	 Pinus

Fonte: www.facabiodiesel.com.br/biodiesel/materia-prima.html. (Acessado em julho de 2016).

Atualmente, a reciclagem de um modo geral, vem se mostrando cada vez mais necessária e vantajosa no setor empresarial, quer seja por razões econômicas quer seja pelas ambientais. Hoje, no Brasil, parte do óleo vegetal residual oriundo do consumo humano é destinado a fabricação de sabões (MITTELBACH, 1988; NETO et. al., 2000) e, em menor volume, à produção de biodiesel (NETO et al., 2000, FERRARI, OLIVEIRA e SCABIO, 2005). Entretanto, a maior parte deste resíduo é descartado na rede de esgotos, sendo considerado um crime ambiental inadmissível.

A pequena solubilidade dos óleos vegetais na água constitui um fator negativo no que se refere à sua degradação em unidades de tratamento de despejos por processos biológicos e, quando presentes em mananciais utilizados para abastecimento público, causam problemas no tratamento da água. A presença deste material, além de acarretar problemas de origem estética, diminui a área de contato entre a superfície da água e o ar atmosférico impedindo a transferência do oxigênio da atmosfera para a água e, os óleos e graxas em seu processo de decomposição, reduzem o oxigênio dissolvido elevando a demanda bioquímica de oxigênio (DBO), causando alterações no ecossistema aquático (DABDOUB, 2006). Após a sua utilização, em geral, os óleos residuais apresentam partículas em suspensão (resíduos provenientes dos alimentos fritos) e sua composição química alterada.

O uso de óleos residuais como matéria prima se torna interessante, pois, além de estar disponível em uma quantidade suficiente e a baixo custo, representa um problema ambiental de grandes proporções. Se for possível evitar o descarte desses resíduos nos esgotos, haverá considerável redução da poluição das águas, contribuindo para baixar os custos de tratamento de água no Brasil.

Contudo, a qualidade do biocombustível produzido a partir de óleos residuais pode ser inferior à qualidade do biodiesel produzido com óleos vegetais puros, pelo fato de ocorrer uma diminuição de ácidos graxos livres na composição daqueles. Mesmo assim, os óleos vegetais e gorduras animais, depois de usados, tornam-se um resíduo indesejado e sua reciclagem para ser transformado em biocombustível alternativo não só retira do meio ambiente um poluente, mas também permite a geração de uma fonte alternativa de energia. Assim, duas necessidades básicas seriam atendidas de uma só vez.

2.4. VANTAGENS DO USO DO BIODIESEL

O biodiesel apresenta uma série de vantagens: é biodegradável não é tóxico, além de possuir capacidade de minimizar emissões dos gases do aquecimento global, com exceção dos óxidos de nitrogênio (NOx). Porém, verificou-se que é possível diminuir a emissão desses óxidos de nitrogênio ajustando-se a temperatura de combustão dos motores (GROBOSKI e MCCORMICK, 1998). O aquecimento global, provocado pelo efeito estufa, vem causando graves alterações em nosso ecossistema. O CO₂, principal causador desse fenômeno, é liberado na atmosfera com a combustão tanto do óleo diesel de petróleo, quanto na combustão do biodiesel, porém, como este provém de fontes renováveis de energia, é possível estabelecer o ciclo fechado do carbono, o que não acontece com o combustível fóssil.

Outro aspecto relevante do biodiesel é que ele apresenta um alto ponto de fulgor, que permite o transporte, manuseio e estoque de maneira mais segura; por outro lado, esse alto ponto de fulgor dificulta a vaporização do biodiesel na câmara de combustão do motor.

O biodiesel tem um excelente poder lubrificante, o que não ocorre no diesel mineral com baixo teor de enxofre, que tem lubricidade muito reduzida. Adicionando biodiesel em pequenas quantidades ao diesel de origem fóssil, a lubricidade do combustível é restabelecida.

Além das vantagens ambientais, o biodiesel pode gerar empregos, fortalecer o setor industrial (principalmente nas regiões norte e nordeste), incentivar a agricultura familiar e melhorar a geração e distribuição da renda, contribuindo para a melhoria das condições de vida e para um equilíbrio do êxodo rural (HOLANDA, 2004).

2.5. PRODUÇÃO DO BIODIESEL

De acordo com o método convencional para a produção de biodiesel é utilizado o método de produção por batelada, onde o montante de óleo usado como matéria prima é depositado de uma só vez em um tanque, onde ele será previamente aquecido. O álcool escolhido como reagente geralmente é o metanol, por razões relacionadas ao processo, como a ausência de água, possuir uma cadeia mais curta e uma maior polaridade. Esta última propriedade torna mais fácil a separação entre os ésteres e a glicerina. Quando o etanol é utilizado, ele precisa estar isento de água, assim como o óleo utilizado, pois caso contrário a separação da glicerina será dificultada.

Com relação aos catalisadores utilizados no método convencional, estes podem ser ácidos ou básicos. Nos processos de catálise ácida, são preferencialmente usados os ácidos

sulfônico ou sulfúrico. O rendimento obtido é muito elevado (99%), mas a reação é lenta, sendo necessárias temperaturas elevadas (acima dos 100°C) e mais de 3 horas para alcançar o referido rendimento.

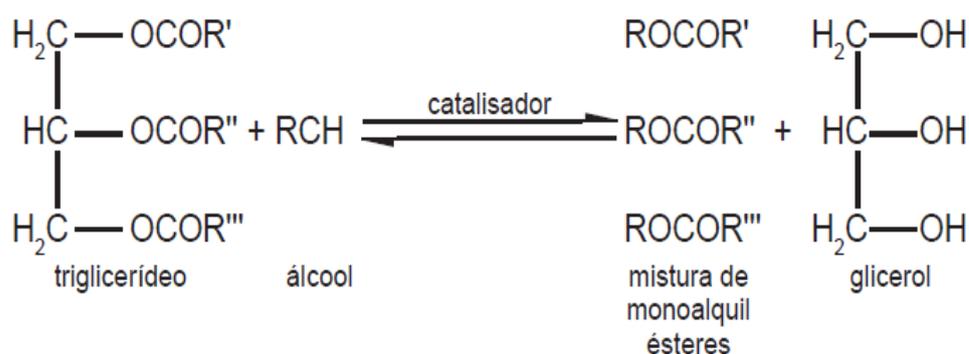
O processo de produção por catálise básica é mais rápido do que o processo de catálise ácida, conduzindo a rendimentos muito elevados em um tempo de aproximadamente 30 minutos. A temperatura de processo utilizada quando se usa catalisadores básicos é de cerca de 65°C. Quando o catalisador escolhido é o básico, ele é dissolvido em metanol antes de ser adicionado ao óleo (KNOTHE, GERPEN, KRAHL E RAMOS 2006).

Assim que o processo de transesterificação se completa, a mistura é transferida para um separador em forma de funil para que seja possível separar os ésteres (Biodiesel) da glicerina.

2.6. REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO

Todo óleo de origem vegetal é composto por triglicerídeos (molécula de glicerol ligada a três moléculas de ácido graxo) e ácidos graxos livres (AGL). No processo de transesterificação para obtenção de biodiesel, os triglicerídeos presentes no óleo são transformados em moléculas menores de ésteres de ácido graxo (biodiesel) a partir de um agente transesterificante (álcool primário) e um catalisador (base ou ácido). A reação de transesterificação pode ser representada pelo modelo proposto por Racaczski et al. (2006).

Figura 03: Reação de transesterificação para obtenção do biodiesel.



R', R'', R''' = cadeia carbônica do ácido graxo

R = grupo alquil do álcool

Fonte:

<http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/agroenergia/arvore/CONT000fj0847od02wyiv802hvm3juldruvi.html> (Acessado em outubro de 2016).

A reação de transesterificação pode ser descrita, de maneira geral, como o processo químico mais viável para a produção do biodiesel. Basicamente, consiste na reação entre triacilglicerídeos e um álcool de baixo peso molecular (metanol ou etanol), na presença de um catalisador, obtendo como produto reacional um monoacilglicerídeo (biodiesel) e o glicerol (triálcool) (ver Figura 4). Esta transformação ocorre em três etapas sequenciais: inicialmente, as moléculas de triacilglicerídeos são convertidas em diacilglicerídeos, depois em monoacilglicerídeos produzindo um mol de éster a cada etapa reacional e liberando a glicerina como co-produto, que possui alto valor agregado, com importante aplicação comercial, por exemplo: nas indústrias químicas, farmacêuticas e de cosméticos (MOURA, 2008; GONDIM, 2009; SANTOS, A. G. 2010).

O álcool, que é considerado o agente de transesterificação, deve conter até no máximo oito átomos de carbono em sua cadeia. No entanto, devido às propriedades conferidas ao produto, os alcoóis metílico e etílico, são os agentes de transesterificação mais empregados no processo. Observa-se, em decorrência da estequiometria da reação, que teoricamente a partir de um mol de triglicerídeos são obtidos três moles de ésteres (Figura 10) (MOURA, 2008; SANTOS, A. G. 2010).

2.7. USO DO ULTRASSOM PARA A SÍNTESE DE REAÇÕES ORGÂNICAS

O Ultrassom é uma onda mecânica que está no intervalo de frequências de 20 kHz a um limite superior que não é precisamente definido, mas geralmente é definido para os gases em 5 kHz e de 500 MHz para líquidos e sólidos.(Mason, 2002).

O ultrassom tem sido utilizado em diversos campos da ciência. Na indústria, o ultrassom é aplicado para limpeza de materiais, solda de plásticos, preparação de emulsões e suspensões, degaseificação de solventes e avaliação não-destrutiva de materiais, ou seja, na obtenção de dados sobre defeitos, fraturas, aglomerados, inclusão e anisotropia. Na medicina, é empregado em análise de imagens e estimulação do calo ósseo (MARTINES et al., 2000). Na Química Analítica, os sistemas geradores de ondas ultrassônicas são largamente empregados na etapa de preparo de amostras (KORN, 2003). De acordo com Martines et al.(2000), em reações químicas, o ultrassom desempenha um papel importante, uma vez que favorece a interação entre diferentes fases como, por exemplo, na migração do nucleófilo para a fase orgânica em processos de alquilação do indol e em reações de hidrólise de éster, aumentando o

rendimento e a velocidade de reação, uma vez que propicia a formação de emulsão mais estável de partículas pequenas dos reagentes.

2.8. MÉTODOS ANALÍTICOS PARA O BIODIESEL

Todos os métodos analíticos utilizados para análise de biodiesel devem quantificar de maneira confiável e pouco dispendiosa todos os contaminantes, mesmo que em nível de traços, sem apresentar dificuldades experimentais e em questão de segundos, ou ainda mais rapidamente quando empregados para monitoramento remoto de reação. Nenhum método atual atinge a rigidez destes objetivos. Portanto, torna-se necessário selecionar um ou mais métodos para analisar o biodiesel ou monitorar a reação de transesterificação.

Geralmente para a caracterização de biodiesel são utilizadas as cromatografias de fase gasosa (CG) e/ou líquida de alta eficiência (CLAE). Até o momento, a CG tem sido o método mais utilizado para a análise de biodiesel porque apresenta precisão geralmente alta para a quantificação de componentes minoritários. Porém, a precisão de análises por CG pode ser influenciada por fatores como a deriva da linha de base e a superposição de sinais.

Uma vantagem atribuída à CLAE, em comparação aos métodos de CG, está relacionada ao fato de que procedimentos de derivatização demorados e dispendiosos não são geralmente necessários, o que pode reduzir o tempo de análise. No entanto, a aplicação de CLAE à análise de biodiesel não é tão comum como o emprego de métodos de CG.

Além da CG e da CLAE, outros métodos que podem auxiliar na caracterização do biodiesel ou para o monitoramento da reação de transesterificação são a espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) de ^1H e de ^{13}C e/ou a espectroscopia na região do infravermelho próximo (NIR).

3 OBJETIVOS

3.1. OBJETIVO GERAL

Sintetizar o biodiesel a partir do óleo reciclado através de uma transesterificação com iodo, via métodos: tradicional e ultrassom.

3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Coletar o material residual;
- Realizar tratamento do óleo de frituras;
- Sintetizar o biodiesel a partir de óleos de frituras por reação de transesterificação por método convencional e por ultrassom;
- Caracterizar algumas propriedades físico-químicas (água e sedimentos, massa específica e tensão superficial) do óleo residual do biodiesel (B100) e comparar seus valores com as normas preestabelecidas pela legislação;
- Caracterizar o biodiesel obtido por RMN H^1 (Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio) e por Infravermelho (FTIR);
- Encontrar uma aplicação imediata dos materiais lipídicos que são descartados e jogados no meio ambiente.

4. METODOLOGIA

Neste tópico serão descritos os procedimentos metodológicos utilizados, desde a obtenção da matéria prima (óleo de frituras) e a purificação do material lipídico, até a produção e a quantificação de algumas das propriedades físico-químicas do biodiesel sintetizado a partir deste material.

4.1. OBTENÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA (ÓLEO DE FRITURAS)

Os óleos reciclados foram obtidos em três lanchonetes das cidades de: Apodi – RN, Mossoró-RN e Fortaleza – CE. Os óleos de frituras foram coletados em recipientes de plástico a fim de conservá-las durante a viagem até o campus central da UERN em Mossoró-RN. Os materiais oleosos passaram por processos de pesagem e purificação.

4.2. PROCESSOS DE PRÉ-TRATAMENTO DA MATÉRIA-PRIMA

Alguns trabalhos reportam como deve ser o processo de tratamento do óleo residual. Para Geris et al (2007) apenas submeteram os óleos de fritura à filtração, como pré-tratamento, a filtração dos óleos residuais é indicada, pois retém os resíduos sólidos oriundos dos processos de fritura. Silva et al (2008) também apenas filtraram a amostra sob vácuo com auxílio de funil, kitassato, papel de filtro e com algodão para reter sólidos suspensos. Será seguido a metodologia descrita por Silva para o pré-tratamento do óleo residual.

4.3. PROCEDIMENTOS PARA PRODUÇÃO DO BIODIESEL

A preparação do biodiesel foi realizada via o método tradicional e via método de ultrassom a partir da transesterificação direta do óleo de frituras.

As reações foram realizadas pelos métodos tradicionais com a finalidade de fazer um estudo comparativo do rendimento obtido nas reações via ultrassom.

4.3.1. Transesterificação do óleo reciclado usando iodo como catalisador

Colocou-se 200 mL do óleo de frituras, recentemente tratado para remover as impurezas em balão de fundo redondo de 2000 mL. Em seguida, adicionou-se 1200 mL de

metanol absoluto e 2 gramas de iodo sublimado. Aqueceu-se sob refluxo por 24 horas. Após esse tempo, resfriou-se a mistura e removeu-se o excesso de solvente em rota-revaporador. Em seguida lavou-se a mistura com uma solução saturada de Bissulfito de sódio para remover o iodo presente no meio reacional. Em seguida, lavou-se com água e secou-se a fase orgânica sob sulfato de sódio anidro. Filtrou-se e evaporou-se o solvente a vácuo e obteve-se 150g de um óleo amarelado com 75% de rendimento.

4.3.2. Método de Preparação do biodiesel via ultrassom.

Colocou-se 10g do óleo de frituras recentemente purificado em um erlemeyer de 500 mL. Em seguida, adicionou-se 60 mL de metanol absoluto e 1g de iodo sublimado. Manteve-se no ultrassom por 1 hora. Após esse tempo. Diluiu-se com éter etílico e lavou-se a fase orgânica com uma solução saturada de bissulfito de sódio. Secou-se sob sulfato de sódio anidro e evaporou-se o solvente a vácuo.

4.3.3. Propriedades físico-químicas do óleo reciclado e do biodiesel

As propriedades que serão determinadas são:

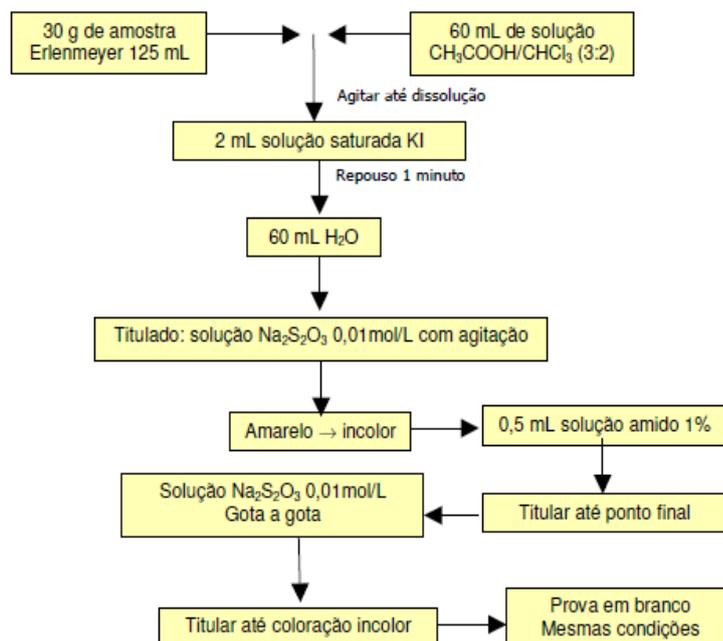
- Índice de Acidez

Para a determinação do índice de acidez foi utilizada a metodologia da I.A.L (Instituto Adolf Lutz), as amostras foram bem homogeneizadas e completamente líquidas. Pesou-se aproximadamente 2 g da amostra em frasco Erlenmeyer de 125 mL. Adicionou-se 25 mL de solução de éter-álcool (2:1) neutra. Adicionou-se duas gotas do indicador fenolftaleína. Titulou-se com solução de hidróxido de sódio 0,1 M até o aparecimento da coloração rósea, a qual deverá persistir por 30 segundos. Anteriormente, foi preparada uma determinação em branco da mesma forma que a amostra, porém sem a presença da amostra e foram anotados os volumes gastos de hidróxido de sódio 0,1 mol/L nas titulações da amostra e branco. As análises foram realizadas em triplicatas.

Cálculo: Índice de Acidez = nº de mL de solução de hidróxido de sódio 0,1 M gasto na titulação f = fator da solução de hidróxido de sódio (5, 61) dividido pelo P = nº de g da amostra (ver a equação abaixo)

$$\text{Índice de Acidez} = (V \times f \times 5,61) / P$$

Figura 05: Fluxograma da determinação do índice de Peróxido.



Fonte: arquivo pessoal, 2017.

- Índice de Iodo

Para a determinação do índice de iodo realizou-se o método de Wijs, descrito pela metodologia (American Oil Chemists Society, 1993), A.O.C.S, solubilizando-se 0,30 g de amostra em 10 mL de tetracloreto de carbono e 25 mL solução de Wijs, deixando-a em repouso ao abrigo de luz e à temperatura ambiente durante 30 minutos. Em seguida foram adicionados 10 mL de solução de iodeto de potássio 15% e 100 mL de água recentemente fervida e fria, sendo titulada com tiossulfato de potássio 0,1 mol/L até o aparecimento de uma fraca coloração amarela. Adicionou-se ainda 1 mL da solução indicadora de amido 1% (preparada anteriormente com amido de milho), continuando-se a titulação até o completo desaparecimento da cor azul. Anteriormente, foi preparada uma determinação em branco da mesma forma que a amostra, porém sem a presença da amostra e foram anotados os volumes gastos de tiossulfato de potássio 0,1 mol/L nas titulações da amostra e branco. As análises foram realizadas em triplicatas.

Cálculo: Índice Iodo = $(V \times FC \times 1,27) / P$

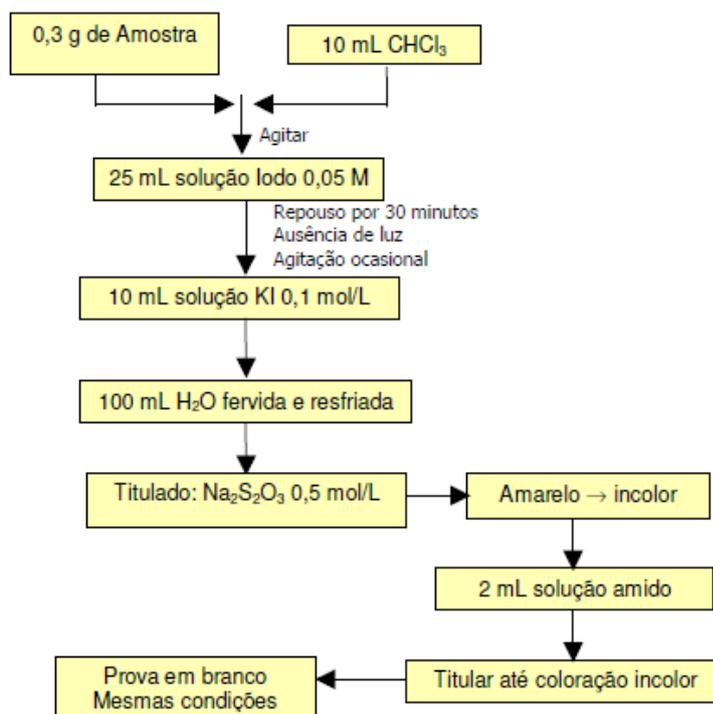
Onde:

V = diferença (em ml) de tiossulfato de sódio 0,1N gastos nas duas titulações (a titulação do branco menos a da amostra).

FC = fator de correção da solução de tiossulfato de sódio 0,1N.

P = massa em gramas da amostra.

Figura 06: Fluxograma da determinação do índice de Iodo.



Fonte: arquivo pessoal, 2017.

O óleo usado e o biodiesel foram caracterizados por:

- Espectrômetria de Infravermelho com transformadas de Fourier (FTIR)

É um método de caracterização físico para análises qualitativas e determinações quantitativas de traços de elementos. Isto é possível porque os átomos que formam as moléculas possuem frequências específicas de vibração, que variam de acordo com a estrutura, composição e o modo de vibração da amostra. Para varrer essa gama defrequência utiliza-se o infravermelho (CHIA, 1984).

O termo espectroscopia de infravermelhos com transformadas de Fourier provém do facto de ser necessário recorrer-se às transformadas de Fourier (um processo matemático) para converter os dados recolhidos no espectro de radiação.

Os instrumentos usados são chamados espectrômetros de infravermelho, e a propriedade física medida é a capacidade da substância para absorver, transmitir, ou refletir radiação infravermelho. Esta técnica encontra uma extensa variedade de utilização em laboratórios analíticos industriais e laboratórios de pesquisa de todos os tipos, no fornecimento de informações úteis entre outras já vistas, no cálculo de várias constantes físicas, na determinação da estrutura de compostos, e em muitas outras áreas (CHIA, 1984).

4.3.4. Ressonância Magnética Nuclear de Prótons

A Ressonância Magnética Nuclear (RMN) é uma técnica analítica que permite obter informação estrutural e dinâmica sobre a matéria, e que se baseia na detecção das propriedades magnéticas dos núcleos.

A espectroscopia de RMN é hoje usada de forma generalizada por todos os que se dedicam a estudar direta ou indiretamente compostos ou fenômenos químicos.

A espectroscopia de RMN é uma técnica analítica sofisticada e poderosa que tem aplicações em diferentes áreas. A diversidade de aplicações só foi possível devido ao contínuo desenvolvimento de diferentes técnicas que se baseiam no fenômeno de RMN. Este desenvolvimento permitiu que ao longo dos tempos cada técnica fosse otimizada de acordo com as necessidades de respectiva aplicação.

A RMN pode ser utilizada tanto para a análise qualitativa como quantitativa e as suas aplicações vão desde a análise de compostos químicos simples a seres vivos intactos, de um modo não invasivo e não destrutivo.

Os campos mais comuns de aplicação da RMN incluem:

- 1) Análise estrutural aplicada à química e à biologia;
- 2) Imagiologia médica: tomografia de ressonância magnética nuclear ou imagiologia de ressonância magnética nuclear (maior área de aplicação);
- 3) Prospecção geofísica (por exemplo, de petróleo): geotomografia de ressonância magnética nuclear. (ABRANTES, 2010)

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. PURIFICAÇÃO DO ÓLEO RECICLADO DE FRITURAS

A purificação do óleo foi feita por filtração á vácuo e decantação para remover os resíduos sólidos. Em seguida realizaram-se algumas análises físico-químicas do óleo de frituras obtendo-se os seguintes resultados abaixo.

Tabela 01: Análises físico-químicas do óleo de frituras.

Óleo de Frituras	Resultado	ANP
Rendimento do óleo	75%	-
Cor do Óleo	Vermelho-marrom	-
Índice de Acidez	0,11089 (mg KOH/g)	0,5 (mg KOH/g)
Índice de Peróxido	8,96 (mEq/Kg)	–
Índice de Iodo	27,82 (gI ₂ /g)	

Fonte: arquivo pessoal, 2017.

Na Tabela 1 pode ser observado os valores de cor, índice de acidez, índice de peróxido e iodo encontrados, durante o experimento. Se os ácidos graxos são constituintes dos óleos e gorduras na forma de mono, di e triglicerídios, uma grande quantidade de ácidos graxos livres indica que o produto está em acelerado grau de deterioração. A principal consequência disso é que o produto torna-se mais ácido. Um elevado índice de acidez indica, portanto, que o óleo ou gordura está sofrendo quebras em sua cadeia de trigliceróis, liberando seus constituintes principais: os ácidos graxos (ALVES et al, 2009). De acordo com os valores de referência da ANP, o óleo de frituras está dentro das normas estabelecidas pelo referido órgão.

O índice de peróxido determina, em moles por 1000g de amostra, todas as substâncias que oxidam o iodeto de potássio, devido sua ação fortemente oxidante. De acordo com Lima & Gonçalves (1994) e Ramesh (1995), a elevação do índice de peróxido demonstra o aumento da oxidação térmica e lipídica, formando hidroperóxidos que podem comprometer o aroma, cor e sabor dos óleos, culminando no processo de rancificação do óleo. O óleo de frituras apresentou um valor de peróxido em torno de 8,96 o que demonstra que sofreu um ligeiro aumento na oxidação.

O índice de iodo indica cadeias de ácidos graxos poliinsaturados; quanto maior a quantidade de insaturações maior será a capacidade de absorção de iodo pelo óleo.

Tabela 02: Análises físico-químicas do Óleo do Biodiesel de Frituras.

Óleo do Biodiesel de Frituras	Resultado	ANP
Rendimento do óleo	80%	
Cor do Óleo	amarelado	
Índice de Acidez	0,37311 (mg KOH/g)	0,5 (mg KOH/g)
Índice de Peróxido	16,26 (mEq/Kg)	
Índice de Iodo	80,91 (gI ₂ /g)	

Fonte: arquivo pessoal, 2017.

O índice de acidez é um valor que revela a quantidade de ácidos graxos livres advindos dos processos de hidrólise dos triacilgliceróis. Um elevado índice de acidez indica, portanto, que o óleo está sofrendo quebras nas cadeias de trigliceróis, e por esse motivo, o cálculo desse índice é de extrema importância na avaliação do estado de deterioração (rancidez hidrolítica) do óleo que consumimos.

O resultado do índice de acidez mostra-se que o óleo do biodiesel possui uma acidez aproximada com o valor máximo permitido pela ANP. A acidez e o índice de peróxidos são os principais parâmetros que refletem a qualidade de um óleo.

Observa-se que para o biodiesel o índice de peróxido se mostrou elevado, o que indica que sofreu um aumento na oxidação térmica.

O índice de iodo é a medida da insaturação que classifica óleos, gorduras e é utilizado como controle de alguns processamentos. Esse índice é baseado no fato de que iodo e outros halogênios se adicionam numa dupla ligação da cadeia insaturada dos ácidos graxos. É expresso em número de gramas de iodo absorvido por 100 g da amostra. O aumento da concentração do iodo no biodiesel se mostra elevado, como já havia de ser esperado na síntese.

5.2. ANÁLISE ESPECTROMÉTRICA DO ÓLEO E DO BIODIESEL

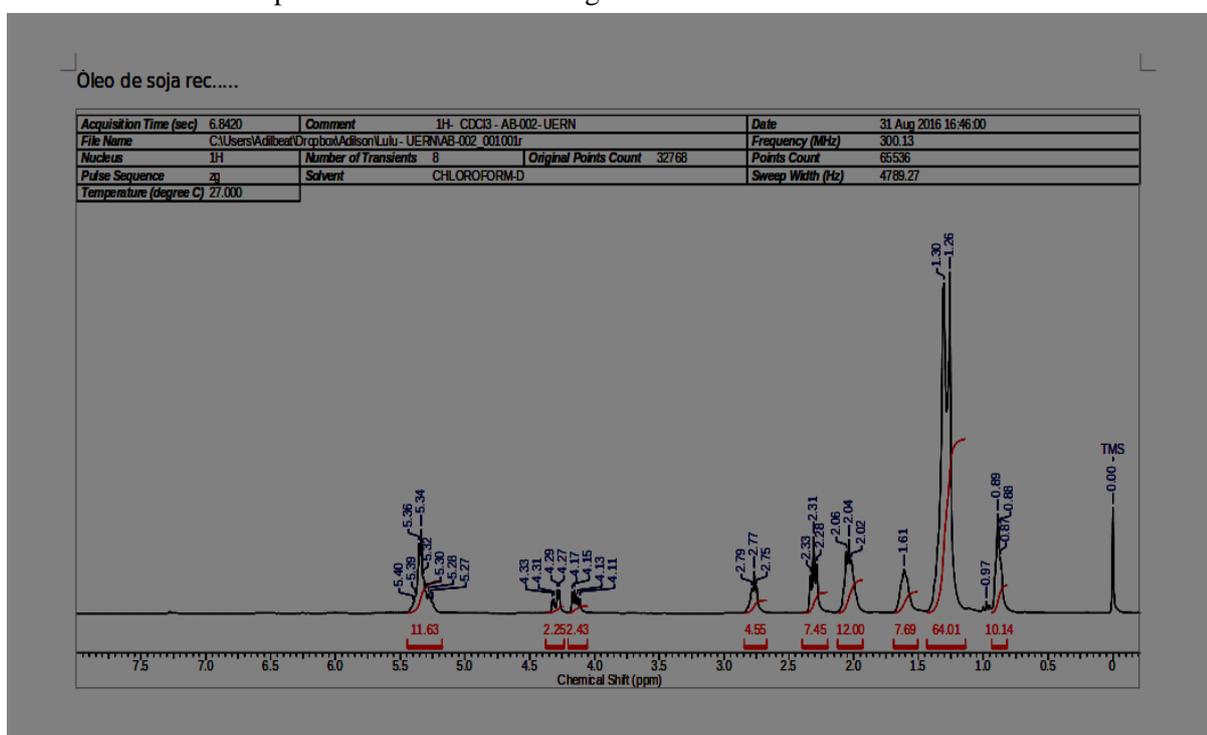
5.2.1. Ressonância Magnética Nuclear de Prótons do óleo reciclado

O espectro de RMN apresentou os seguintes sinais:

- 5,0 – 5,5 ppm: Esse intervalo apresentou um multipletto correspondente aos prótons vinílicos.

- 4,1 – 4,4 ppm: Esse intervalo apresentou um multipletto corresponde aos prótons metilênicos.

Gráfico 02: Espectro de Ressonância Magnética Nuclear de Prótons do óleo reciclado.



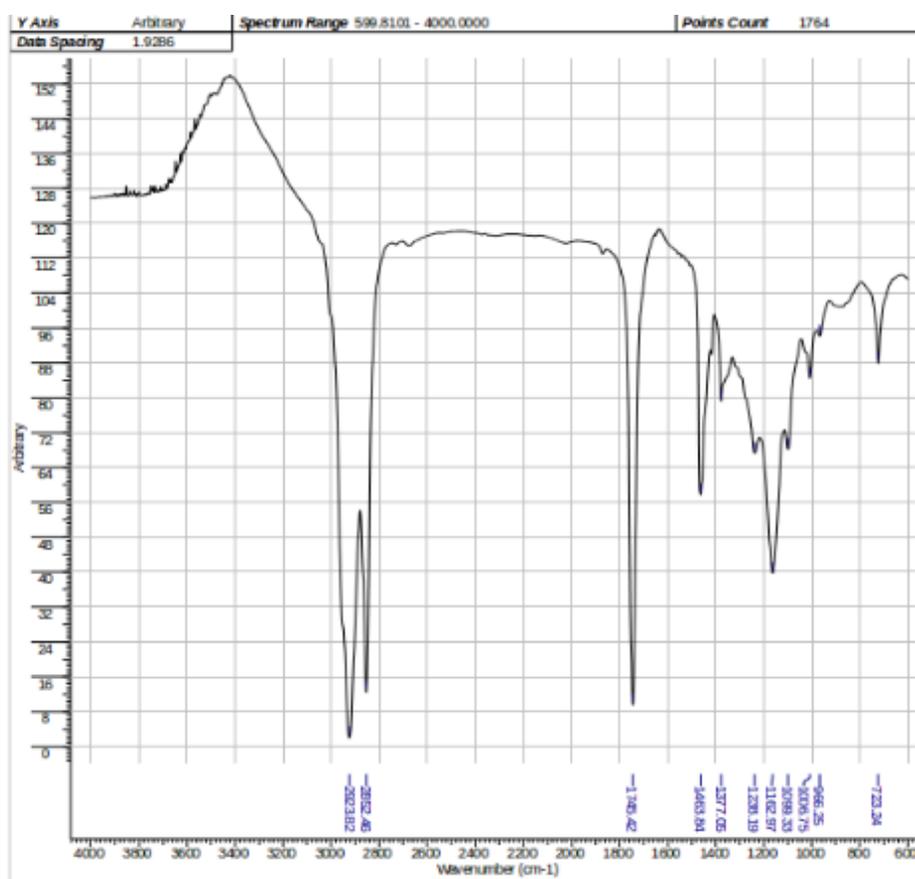
Fonte: arquivo pessoal, 2017.

5.2.2. Espectro de Infravermelho do óleo reciclado

O espectro de infravermelho do óleo apresentou as seguintes bandas:

- 2902,82 cm^{-1} : é um estiramento da ligação C-H típicas de CH_3 e CH_2 .
- 2852,46 cm^{-1} : é um estiramento de C-H de alquenos
- 1745,42 cm^{-1} : é um estiramento da ligação C=O, característica de ésteres alifáticos.
- 1238,19 cm^{-1} : Deformação da ligação C-O típica de ésteres e álcoois.

Gráfico 03: Espectro de infravermelho do óleo reciclado.



Fonte: arquivo pessoal, 2017.

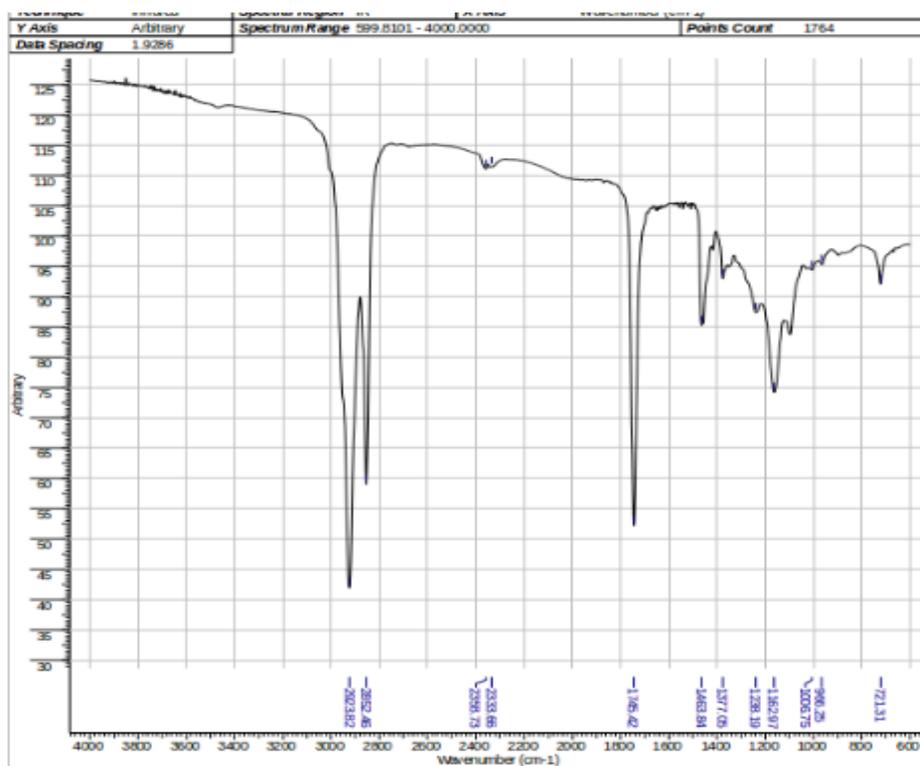
5.3. ANÁLISE ESPECTROMÉTRICA DO BIODIESEL DO ÓLEO DE FRITURAS

5.3.1. Espectro de Infravermelho do Biodiesel do óleo de Frituras

O espectro de infravermelho do óleo apresentou as seguintes bandas:

- 2992,82 cm^{-1} : é um estiramento da ligação C-H típicas de CH_3 e CH_2 .
- 2858,46 cm^{-1} : é estiramento de CH de alquenos.
- 1745,42 cm^{-1} : é um estiramento da ligação C=O, característica de ésteres alifáticos.
- 1277,68 cm^{-1} : Deformação da ligação C-O típicas de ésteres e álcoois.

Gráfico 04: Espectro de Infravermelho do Biodiesel do óleo de Frituras.

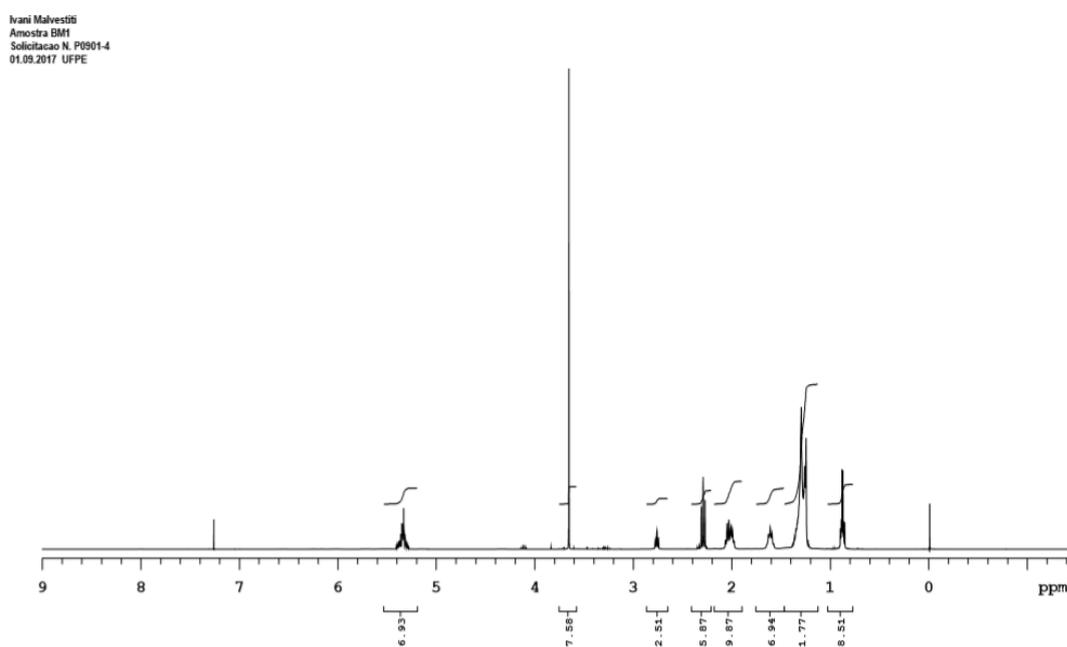


Fonte: arquivo pessoal, 2017.

5.3.2. Espectro de Ressonância Magnética Nuclear de Prótons do Biodiesel do óleo de Frituras

Análise do espectro de RMN¹H apresentou um dado muito importante, que foi a presença de um sinal intenso (s, $\delta = 3,7\text{ppm}$), que corresponde aos prótons de metoxila (-O-CH₃) dos ésteres metílicos produzidos. Assim confirmamos a preparação do biodiesel metílico com um bom rendimento.

Gráfico 05: Espectro de Ressonância Magnética Nuclear de Prótons do Biodiesel do Frituras.



Fonte: arquivo pessoal, 2017.

CONCLUSÃO

Com base nos resultados obtidos no presente trabalho, pode-se concluir que:

Os resultados da caracterização físico-química das amostras do óleo residual de frituras mostraram que os dados estão dentro das normas da ANP sendo assim, apropriado para o uso na obtenção de biodiesel.

Os processos de produção convencional de biodiesel usado atualmente através de uso de aquecimento e agitação mecânica podem ser substituídos por processos alternativos, como utilização de ultrassom, a fim de se minimizar o tempo de reação, quantidade de reagentes empregados e até mesmo modificar a eficiência do processo quanto ao rendimento da reação.

A caracterização físico-química das amostras do biodiesel mostra que estão dentro das normas da ANP.

O emprego de óleos usados para a produção de biodiesel transforma esse importante resíduo em matéria-prima, uma vez que representa uma alternativa potencialmente barata e ambientalmente correta.

A reciclagem do óleo de fritura como biocombustível não somente retiraria um composto indesejado do meio ambiente, mas também permitiria a geração de uma fonte de energia alternativa, renovável e menos poluente. É importante ressaltar que o biodiesel pode vir a gerar a inclusão social se os programas que incentivam a produção do referido biocombustível forem bem conduzidos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABRANTES, M.; LUZYANIN, K., **Ressonancia Magnética Nuclear de ¹³C - Ferramenta Versatil em Química Farmaceutica e Imagiologia Medica**, Química, 117, 27-30, 2010

AGARWAL. A. K, **Biofuel (alchols and biodiesel) application as fuel for internal combustion engines**, Progressin Energy and Combustion Science, 33, 233- 271, 2007.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS [BIOCOMBUSTÍVEL]. Rio de Janeiro [2009] disponível em: <http://www.anp.gov.br/biocombustiveis/biodiesel.asp>. Acessado em 21 de abril de 2015.

AMERICAN OIL CHEMISTS´ SOCIETY. **Official methods and recommended praticces of the American Oil Chemists` Society**. 4th ed. Champaign, USA, AOCS, 1990. [AOCS Official method Cd 8-53].

ANI, F.N.; MOTSEMI, F., **A Review on microwave-assisted production of biodiesel – Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 16, 4719-4733 (2012).

ANVISA, **Agência Nacional de Vigilância Sanitária**. Resolução RDC nº 482, de 23 de setembro de 1999. D.O.U. - Diário Oficial da União; Poder Executivo, de 13 de outubro de 1999. Disponível em:

http://portal.anvisa.gov.br/documents/10181/2718376/RES_482_1999_COMP.pdf/0b31ce35-6d43-42d6-8184-549de494987a. Acessado em 20 de janeiro de 2016.

AOCS (American Oil Chemists' Society) **Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society**. Champaign: AOCS, 1993.

ASTM, American Society for Testing and Materials, **Standart Specification for Biodiesel Fuel (B100) Blend Stock for Distillate Fuels, Designation D6751-02**, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2002.

ATKINS. P.W.; JONES, L. **Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente**. 3. ed. Porto Alegre: Bookman, 2006.

CANAKCI, M.; SAULI, H.; ALPTEKIN, E. – **Predicting the higher heating values of waste frying oils as potencial biodiesel feedstock – Fuel**, 91(15), 850-854, 2014.

CHIA, S. RICKETTS. **Basic techniques and Experiments in Infrared an FTIR Spectroscopy**, 1984.

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

CVENGROS, J. AND CVENGROSOVA, Z.; **used frying oils and fats and their utilization in the production of methyl esters of higher fatty acids – Biomass and Bioenergy**, vol. 27, (2), 173-181, (2004).

- DABDOUB, M.J., Biodiesel em casa e nas Escolas: Programa coleta de óleos de fritura, 2006.
- DALAI, A.K. ISSARIYAKUL, T., **Biodiesel from vegetables oils**, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 1, 446-471, 2014.
- DALL'OGGIO, E.L.; SOUSA JR, P.T.; OLIVEIRA, P.T.J.; VASCONCELOS, L.G.; PAROZOTTO, C.A.; KUHNEM, C.A., **Use of heterogenous catalysts in methylic biodiesel production by microwave irradiation**, Química Nova, 37 (3), 411-417, 2014.
- FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. S.; SCABIO, A. **Biodiesel de soja – Taxa de conversão em Ésteres Etílicos, Caracterização Físico-Química e Consumo em Gerador de Energia**. Química Nova, 28(1), p.19-23, 2005.
- GERIS, R, **Biodiesel de soja: Reação de transesterificação para aulas práticas de química orgânica**. Química Nova 2007, 30, (5), 1369-1373.
- GOERING, E., SCHWAB, W., DAUGHERTY, J., PRYDE, H., HEAKIN, J., **Fuel properties of eleven vegetable oils**. Transactions of the ASAE 25, 1472-1483, 1982.
- GUDE, V.G.; MARTINE-GUERRA, E.; **Synergistic effect of simultaneous microwave and ultrasound irradiations on transesterification of waste vegetable oil**, Fuel, 137, 100-108, 2014.
- HOLANDA, Ariosto. Biodiesel e Inclusão Social. Brasília: Câmara dos Deputados, 2004.
- INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz. v.1.: Métodos Químicos e Físicos para Análise de Alimentos**, 3. ed. Sao Paulo: IMESP, 1985. p.245-246.
- IONASHIRO, M. GIOLITO: **Fundamentos da termogravimetria, análise térmica diferencial, calorimetria exploratória diferencial**. Araraquara: Giz editorial, 2004. 96p.
- KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J; RAMOS, L. P. **Manual do Biodiesel**. São Paulo: Blutcher, 2006. 352 p.
- KORN, M.; ANDRADE, M. V. A. S.; BORGES, S. S.; SOUSA, C. S.; OLIVEIRA, F. S.; Reagent generation assisted by ultrasonic irradiation. Journal of Brazilian Chemical Society, 14, 254 - 258, 2003.
- LIMA, J.; GOLÇALVES, L. A. G. Parâmetros de avaliação da qualidade de óleo de soja utilizado para fritura. **Química Nova**, v. 17, n.5, p. 392-296, 1994.
- LIN, Y.C.; CHEN, K.S.; HSU, K.H.; WANG, H.K., **Improving biodiesel yields from waste cooking by using sodium methoxide and a microwave heating system**, Energy, 38, 151-156, 2012.
- MARTINES, M. A. U.; DAVOLOS, M. R.; E JAFELICCI Jr., M.; O efeito do ultra-som em reações químicas. Química Nova, 23, 251 - 156, 2000.
- MASON, T.J.; LORIMER, J.P., Applied sonochemistry: The uses of power ultrasound in chemistry and processing. Ed. Wiley-VCH, 2002.

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

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

RAMESH, M. Microwave treatment of groundnut (*Arachis hypogaea*): Extractability and quality of oil and its relation to lipase and lipoxygenase activity. **Lebensmittel –Wissenschaft und Technologie**, v. 28, n.1, p.96-99, 1995.

SANTANA, J.C.C.; TAMBOURGI, E.E.; FILHO, S.C.S.; SILVA, T.A.F.; MIRANDA, A.C.; FERNANDESA, M.P.B.; FELIZIO, H.H.; CALARGE, F.A., **The potencial of biodiesel production from frying oil used in the restaurants of São Paulo city, Brazil,** Chemical Engineering transactions, 37, 577-582, 2014.

SILVA, E. C.; PAOLA, M. V.R.V.; MATOS, J. R. Análise térmica aplicada à cosmetologia. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas.** V. 43, n. 3, jul/set.2007.

SILVA, L. **Estudos de óleos residuais oriundos de processo de frituras e qualificação desses para obtenção de monoésteres (biodiesel).** Dissertação, Universidade Federal de Alagoas, Maceió, AL, 2008.

SOLOMONS, T.W; GRAHAM, F; CRAIG, B. Química Orgânica. 2. ed. Rio de Janeiro: Editora, 2006.

SOUZA, S. P. M. C. de. **Determinação do teor de cálcio através da termogravimetria em medicamentos utilizados no tratamento da osteoporose: um estudo comparativo.** 2011. 114 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Centro de ciências Exatas e da Terra, Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2011.

WANG, Q.; ZHANG, H.; OZTURK, V.A.; ZHAO, Z., **Biodiesel produced by waste cooking oil: review of recycling modes in China, the US and Japan.** Renewable and sustainable Energy reviews, 38, 677-685, 2014.

ZHAO, Z.; DING, J.; ZHANG, H., **Microwave assisted esterification of acidified oil from waste cooking oil by CERP/PES catalytic membrane for biodiesel production,** Bioresource Technology, 123, 72-77, 2012.