

**INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO,
CIÊNCIA E TECNOLOGIA DO CEARÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENERGIAS RENOVÁVEIS**

Luana Sousa Silva

**Avaliação do desempenho oxidativo do di-sec-butil-p-fenilendiamina em
biodiesel obtido a partir de óleo residual utilizando catalisador heterogêneo na
rota de produção**

Maracanaú, Ceará

2022

Luana Sousa Silva

Avaliação do desempenho oxidativo do di-sec-butil-p-fenilendiamina em biodiesel obtido a partir de óleo residual utilizando catalisador heterogêneo na rota de produção

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Energias Renováveis do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará como requisito parcial para a obtenção do título de mestre em energias renováveis. Área de concentração: Energias Renováveis.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Monteiro Valente Parente

Co-orientador: Prof. Dr. Francisco Murilo Tavares de Luna

Maracanaú, Ceará

2022

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Instituto Federal do Ceará - IFCE
Sistema de Bibliotecas - SIBI
Ficha catalográfica elaborada pelo SIBI/IFCE, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

B695a Bomfim, Luana Sousa.

Avaliação do desempenho oxidativo do di-sec-butil-p-fenilendiamina em biodiesel obtido a partir de óleo residual utilizando catalisador heterogêneo na rota de produção / Luana Sousa Bomfim. - 2022.
44 f. : il. color.

Dissertação (Mestrado) - Instituto Federal do Ceará, Mestrado em Energias Renováveis, Campus Maracanaú, 2022.

Orientação: Prof. Dr. Marcelo Monteiro Valente Parente.

Coorientação: Prof. Dr. Francisco Murilo Tavares de Luna.

1. estabilidade oxidativa. 2. biodiesel. 3. catalisador heterogêneo. 4. antioxidante. I. Título.

CDD 620.91

LUANA SOUSA SILVA

AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO OXIDATIVO DO PDA EM BIODIESEL
OBTIDO A PARTIR DE ÓLEO RESIDUAL VIA CATÁLISE HETEROGÊNEA

Dissertação submetida à Coordenação do Curso de Pós-graduação em Energias Renováveis do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Energias Renováveis, área de concentração Energias Renováveis.

Aprovada em 27/04/2022.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Marcelo Monteiro Valente Parente (Orientador)

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará - IFCE

Prof. Dr. Francisco Murilo Tavares de Luna (Coorientador)

Universidade Federal do Ceará - UFC

Prof. Dr. João Carlos da Costa Assunção

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará - IFCE

Agradecimentos

À Deus, por Ele me amar, por Ele me mostrar o caminho a seguir quando as coisas estão difíceis e por Ele me ajudar em tudo o que preciso.

Ao meu querido pai, César Camelo, por ser tão parceiro e sempre me apoiar e me encorajar a lutar pelos meus sonhos e por, junto de minha mãe, ofertar em minha vida a oportunidade de estudar.

À minha doce e amável mãe, Clevane Camelo, por me acolher sempre e me inspirar a ser uma versão melhor, e por além de ser uma mãe maravilhosa ser minha amiga verdadeira.

Ao meu admirável esposo, João Bomfim, por dedicar seu tempo, ombro e amor a mim e por ser tão companheiro e leal.

Aos meus sogros, Valmir e Cida, por sempre torcer e incentivar os meus projetos.

Ao professor orientador, Marcelo Parente, pela paciência, dedicação e conselhos oferecidos.

Ao professor coorientador, Murilo Luna, pela sua parceria e por oferecer todo o apoio necessário em todas as etapas desse trabalho.

À todos os colegas de laboratório, em especial Célia, Matheus, Igor e Silvia por ter me ajudado diversas vezes com paciência e bondade.

À todos os meus amigos e familiares que estiveram juntos comigo nessa caminhada, oferecendo seu entusiasmo ou uma palavra amiga.

Ao Programa de Pós Graduação em Energias renováveis (PPGER - IFCE), pela oportunidade de desenvolver esse trabalho.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES), pelo apoio financeiro com a manutenção da bolsa de auxílio estudantil.

Resumo

O biodiesel é um biocombustível originado de matéria-prima renovável que pode ser de origem animal ou vegetal. Para ser utilizado como alternativa ao diesel, o biodiesel deve atender a diversos parâmetros da Agência Nacional do Petróleo e Gás (ANP), incluindo estabilidade oxidativa. A estabilidade oxidativa está ligada à capacidade do biodiesel de sofrer degradação na presença de oxigênio, ou outros fatores. Neste trabalho, a produção de biodiesel ocorreu por meio do processo de transesterificação do produto esterificado derivado de óleo residual, que é um material de baixo custo e que também pode ser uma fonte de poluição para o meio ambiente se descartado de forma incorreta, unindo assim dois fatores relacionados à conservação do meio ambiente. A resina sulfônica Amberlyst-15 foi utilizada como catalisador heterogêneo em uma das fases do processo de síntese do biodiesel, a esterificação que serviu como um pré tratamento para transesterificação. Essa resina possui alta seletividade, é resistente a choques térmicos e mecânicos, apresenta caráter ácido, além disso pode ser reutilizada diversas vezes no processo. O biodiesel obtido apresentou estabilidade oxidativa com um período de indução de 0,5 horas, muito inferior ao limite estabelecido por norma que é de 12h. A adição do composto amino antioxidante (di-sec-butil-pfenilendiamina ou PDA) foi realizada em diferentes concentrações com finalidade de melhorar o resultado. A aditivização feita na concentração de 1000 mg / kg conseguiu aumentar a estabilidade oxidativa para 12 horas, atendendo ao limite desejado e comprovando a eficiência desses compostos como redutores do tempo de oxidação.

Palavras-chaves: biodiesel; catalisador heterogêneo; estabilidade oxidativa.

Abstract

Biodiesel is a biofuel made from renewable raw materials that can be of animal or vegetable origin. To be used as an alternative to diesel, biodiesel must meet several parameters of the National Agency of Petroleum and Gas (ANP), including oxidative stability. Oxidative stability is linked to the ability of biodiesel to undergo degradation in the presence of oxygen or other factors. In this work, the production of biodiesel took place through the process of transesterification of the esterified product derived from residual oil, which is a low-cost material and which can also be a source of pollution for the environment if disposed of incorrectly, thus uniting two factors related to the conservation of the environment. Amberlyst-15 sulfonic resin was used as a heterogeneous catalyst in one of the phases of the biodiesel synthesis process, esterification, which served as a pre-treatment for transesterification. This resin has high selectivity, is resistant to thermal and mechanical shocks, has an acidic character, and can be reused several times in the process. The biodiesel obtained showed oxidative stability with an induction period of 0.5 hours, much lower than the limit established by the norm, which is 12 hours. The addition of the antioxidant amino compound (di-sec-butyl-p-phenyldiamine or PDA) was performed at different concentrations in order to improve the result. The addition made at a concentration of 1000 mg / kg managed to increase the oxidative stability to 12 hours, meeting the desired limit and proving the efficiency of these compounds as reducing oxidation time.

Key-words: biodiesel; heterogeneous catalyst; oxidative stability.

Lista de ilustrações

Figura 1 – Evolução da adição de Biodiesel ao Diesel.	13
Figura 2 – Especificações Biodiesel.	14
Figura 3 – Mapa de Produção do Biodiesel em 2020.	15
Figura 4 – Produção do Biodiesel no mundo.	16
Figura 5 – Transesterificação	19
Figura 6 – Esterificação	19
Figura 7 – Fórmula Amberlyst-15	21
Figura 8 – Fórmula estrutural PDA.	24
Figura 9 – Fluxograma do processo	25
Figura 10 – Processo de secagem	26
Figura 11 – Amberlys-15	27
Figura 12 – Processo de Esterificação	28
Figura 13 – Rancimat	30
Figura 14 – Amostras Aditivadas com PDA	31
Figura 15 – Planejamento Experimental	32
Figura 16 – Conversão Esterificação	33
Figura 17 – Caracterização físico-química do biodiesel	33
Figura 18 – Índice de Acidez	34
Figura 19 – Cromatograma	35
Figura 20 – Análise de cromatografia	36
Figura 21 – Teor de ésteres Biodiesel de óleo residual	36
Figura 22 – Estabilidade Oxidativa do Biodiesel	38
Figura 23 – Aumento percentual da estabilidade oxidativa com uso do PDA	38

Lista de abreviaturas e siglas

ANP	Agência Nacional do Petróleo
AOCS	<i>American Oil Chemists' Society</i>
CG	Cromatografia Gasosa
CNPE	Conselho Nacional de Política Energética
FAME	<i>Fatty Acids Methyl Ésters</i>
GEE	Gases de Efeito Estufa
IA	Índice de Acidez
IS	Índice de Saponificação
KOH	Hidróxido de potássio
MDA	Ministério de Desenvolvimento Agrário
MME	Ministério de Minas e Energia
NPL	Núcleo de Pesquisas em Lubrificantes
OGRs	Óleos e Gorduras Residuais
OPEP	Organização dos Países Exportadores de Petróleo
P.A	Para Análise
PDA	<i>Di-sec-butyl-pphenylendiamine</i>

Sumário

1	INTRODUÇÃO	9
1.1	Justificativa	10
1.2	Objetivos	10
1.2.1	Objetivos específicos	10
2	FUNDAMENTOS TEÓRICOS	12
2.1	O Biodiesel	12
2.2	Especificações do Biodiesel e suas propriedades	13
2.3	Cenário do Biodiesel no Brasil e no Mundo	15
2.4	Matéria Prima para Produção de Biodiesel: Óleos e Gorduras	16
2.4.1	Óleo Residual de Fritura	17
2.4.1.1	A problemática que envolve o óleo residual	17
2.4.1.2	Uso do óleo residual como matéria prima para produção de Biodiesel	18
2.5	Reação de Transesterificação	19
2.5.1	Catálise Homogênea e Heterogênea	20
2.5.2	Uso de resinas Sulfônicas como Catalisador Heterogêneo	20
2.5.3	Uso da Resina Sulfônica Amberlyst-15 como Catalisador Heterogêneo	21
2.6	Propriedades Físico-Químicas	21
2.6.1	Índice de Acidez	21
2.6.2	Viscosidade Cinemática	22
2.6.3	Ponto de Fluidez	22
2.6.4	Massa Específica	22
2.6.5	Estabilidade Oxidativa	22
2.7	Antioxidantes	23
2.7.1	Uso do PDA como antioxidante	23
3	METODOLOGIA	25
3.1	Materiais utilizados	25
3.2	Pré Tratamento do Óleo Residual	25
3.3	Definição dos parâmetros da reação de esterificação	26
3.4	Ativação do catalisador	27
3.5	Reação de Esterificação	27
3.6	Reação de Transesterificação	27
3.7	Separação de Fases e Lavagem do Biodiesel	28
3.8	Análises Físico Químicas do Biodiesel	29
3.8.1	Índice de acidez	29

3.8.2	Índice de Saponificação	29
3.8.3	Massa específica e Viscosidade	30
3.8.4	Teor de Ésteres	30
3.8.5	Estabilidade Oxidativa	30
3.8.5.1	Adição do PDA ao biodisel	31
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	32
4.1	Planejamento experimental	32
4.2	Caracterização físico-química do biodiesel	33
4.2.1	Índice de Acidez	34
4.3	Análise cromatográfica	35
4.4	Estabilidade Oxidativa	37
5	CONCLUSÕES	40
	REFERÊNCIAS	41

1 Introdução

O combustível é um bem necessário para o desenvolvimento social e econômico da população, sem ele não seria possível produzir energia, mover máquinas e nem automóveis. Os combustíveis fósseis (derivados do petróleo) são a principal fonte da demanda energética brasileira, porém com o aumento da procura de petróleo e a diminuição da disponibilidade de reservas, o preço dele tem aumentado rapidamente. Isso tem consequência direta nas variações de preços dos combustíveis e pode causar conflitos socioeconômicos.

A queima de combustíveis fósseis pode causar graves danos ao meio ambiente e à saúde humana. Problemas respiratórios causados pela emissão de poluentes atmosféricos, como monóxido de carbono, além de dióxido de enxofre e óxidos de nitrogênio, contribuintes da chuva ácida, advém dessa fonte de energia (JR, 2021).

Em virtude disto têm-se buscado cada vez mais o uso de fontes provenientes da natureza e que sejam renováveis, como é o caso da energia solar, eólica, maremotriz, biomassa, bem como os biocombustíveis. Os biocombustíveis são formados por um grupo de combustíveis originados a partir de fontes renováveis, como é o caso do biodiesel.

O biodiesel é uma solução alternativa adequada para o motor a diesel devido ao seu potencial renovável, não tóxico e ecologicamente correto (SINGH et al., 2020). Pode ser obtido de fonte vegetal, como por exemplo do óleo de mamona, de fonte animal, como é o caso do sebo bovino, suíno ou de aves além de óleos residuais (SEBRAE, 2007).

A utilização do óleo residual usado para a produção de Biodiesel proporciona várias vantagens como: reaproveitamento de um resíduo poluidor, produção de uma fonte de energia limpa e renovável; diminuição da poluição do ar, das águas, do solo e do lençol freático; contribui para o crescimento econômico, entre outras (CORADINI et al., 2013).

Para a produção de biodiesel a partir do óleo residual, deve-se antes fazer um pré-tratamento do óleo, afinal esse tipo de óleo apresenta propriedades naturais diferentes dos óleos vegetais e grande quantidade de ácidos graxos saturados.

O processo mais utilizado para síntese de biodiesel é a transesterificação que pode receber ajuda de catalisadores homogêneos ou heterogêneos para reduzir a energia de ativação do processo.

Para ser comercializado no Brasil, o biodiesel deve atender as especificações da Resolução ANP N° 45/2014, e uma das especificações requeridas é o valor limite para estabilidade oxidativa de 12h. Essa propriedade refere-se a tendência do biocombustível reagir com o oxigênio presente no ar em temperaturas ambientes. Segundo Ramiro (2013), o biodiesel obtido através de óleo residual pode apresentar uma grande quantidade de

insaturações e consequente baixa estabilidade oxidativa, uma das maneiras de atrasar o processo de oxidação é o uso de antioxidantes sintéticos ou naturais.

1.1 Justificativa

O uso desenfreado dos recursos naturais tem causado uma preocupação em relação ao meio ambiente, a busca por melhoria em diversos setores de produção faz com que o pensamento sustentável seja inserido com mais intensidade no meio em que vivemos. Atualmente, apesar da ampliação das fontes renováveis na matriz energética disponível no mundo, ainda predomina-se o uso de fontes derivadas de combustíveis fósseis. A produção de biocombustíveis (derivados de matéria prima renovável) é um exemplo de alternativa econômica e ambiental com menores índices de emissões de poluentes para a atmosfera.

O uso do óleo residual como matéria prima para a produção de biodiesel uni dois fatores ambientais: a reutilização do óleo de caráter poluidor se descartado incorretamente e a produção de um biocombustível. Além disso é um material de baixo custo e não necessita de processo para extração.

O biodiesel originado de óleo residual pode apresentar baixa estabilidade oxidativa, o que torna-o não comercializável, por isso o uso de antioxidantes é importante para auxiliar o processo de adequação e melhora de desempenho.

1.2 Objetivos

O objetivo deste trabalho é avaliar o desempenho do antioxidante PDA em biodiesel sintetizado a partir de óleo residual, afim de torná-lo mais estável.

1.2.1 Objetivos específicos

- Produção de biodiesel via transesterificação;
- Identificação e quantificação dos ácidos graxos presentes no biodiesel obtido de óleo residual;
- Purificação dos ésteres obtidos (biodiesel);
- Caracterização dos ésteres do biodiesel visando verificar a conformidade com a Agência Nacional do Petróleo(ANP);
- Verificação da viabilidade de produção de biodiesel através do óleo residual;

- Aditivação do biodiesel com diferentes concentrações do antioxidante para fazer comparativo e avaliação da estabilidade oxidativa.

2 Fundamentos Teóricos

2.1 O Biodiesel

O biodiesel é um combustível alternativo semelhante ao diesel convencional. Geralmente é produzido a partir de óleo vegetal puro, gordura animal, sebo, óleo vegetal não comestível e óleo residual. A sua biodegradabilidade, não toxicidade, isenção de enxofre e compostos aromáticos, o torna vantajoso em relação ao diesel e à gasolina convencional (GEBREMARIAM; MARCHETTI, 2018).

O Biodiesel foi introduzido na matriz energética brasileira em 13 de Janeiro do ano de 2005 através da Lei N° 11.097 que defini Biodiesel como "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" (REPÚBLICA, 2005).

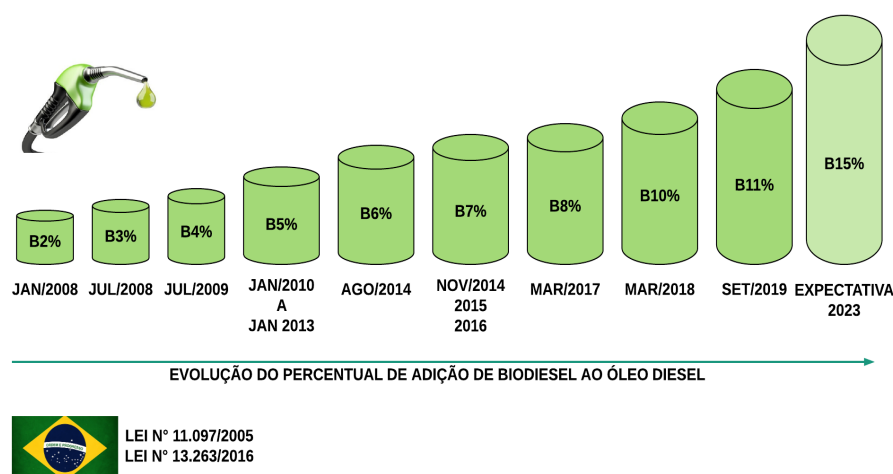
De acordo com a Organização dos Países Exportadores de Petróleo, OPEP, até 2040 a demanda mundial de óleo combustível atingirá até 109,4 milhões de barris por dia, dos quais se espera demanda de óleo diesel para dominar em 5,7 milhões de barris por dia. No entanto, essa maior demanda por óleo combustível enfrenta dois grandes desafios, escassez do recurso e impacto ambiental negativo devido ao seu uso (GEBREMARIAM; MARCHETTI, 2018).

Existem várias razões para usar o biodiesel como combustível alternativo e estas são focadas na redução da emissão de gases de efeito estufa (GEE), que diminuirá a influência negativa sobre o clima global. É uma solução de energia renovável e promissora pois pode auxiliar no abastecimento da demanda de energia atual (SINGH et al., 2020).

Além dos benefícios ambientais, o Biodiesel também proporciona benefícios econômicos, como a instalação de usinas de produção de Biodiesel, e sociais com a geração de empregos e renda, tanto no campo quanto na indústria (CORADINI et al., 2013).

Em 2005 a Lei N°11.007 definiu percentual obrigatório de no mínimo dois por cento de adição de biodiesel ao óleo diesel comercializado com o consumidor final. Em 2014 altera-se o percentual obrigatório de adição de biodiesel ao óleo diesel através da Lei N° 13.033 que revogou a Lei N°11.097 de 2005. No ano de 2016 a Lei N° 13.263, de 23 de Março de 2016 altera a Lei N° 13.033(2014) modificando os percentuais de adição que passam a ser oito por cento em até doze meses após a data de promulgação da Lei. A Figura 1 ilustra o avanço relativo ao percentual de adição obrigatório.

Figura 1 – Evolução da adição de Biodiesel ao Diesel.



Fonte:Elaborado pelo autor, 2020.

2.2 Especificações do Biodiesel e suas propriedades

No Brasil o Biodiesel tem como órgãos regulamentadores o Conselho Nacional de Política Energética (CNPE), o Ministério de Minas e Energia (MME), a Agência Nacional do Petróleo, Gás e Biocombustíveis (ANP), o Ministério de Desenvolvimento Agrário (MDA) e o Ministério de Agricultura, Pecuária e Abastecimento.

A Agência Nacional do Petróleo, Gás e Biocombustíveis, apresenta delegação para regular o mercado do segmento biodiesel com as mesmas funções da regulação, da contratação e da fiscalização das atividades econômicas integrantes da indústria do petróleo, do gás natural e dos biocombustíveis (SEBRAE, 2007).

O Requisito Legal para comercialização do Biodiesel é de que o produto esteja em conformidade com a Resolução ANP N°798/2019 (01/08/2019) que altera a Resolução N°45/2014 em que são apresentadas as especificações do biodiesel, conforme é descrito na Figura 2.

Figura 2 – Especificações Biodiesel.

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE	MÉTODO		
			ABNT NBR	ASTM D	EN/ISO
Aspecto	-	Límpido	-	-	-
Massa específica a 20° C	kg/m³	850 a 900	7148	1298	EN ISO 3675
			14065	4052	EN ISO 12185
Viscosidade Cinemática a 40°C	mm²/s	3,0 a 6,0	10441	445	EN ISO 3104
Teor de água, máx.	mg/kg	200	-	6304	EN ISO 12937
Contaminação Total, máx.	mg/kg	24	15995	-	EN12662
Ponto de fulgor, mín.	°C	100	14598	93	EN ISO 3679
Teor de éster, mín.	% massa	96,5	15764	-	EN 14103
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,02	6294	874	EN ISO 3987
Enxofre total, máx.	mg/kg	10	15867	5453	EN ISO 20846
					EN ISO 20884
Sódio + Potássio, máx.	mg/kg	5	15554	-	EN 14108
			15555		EN 14109
			15553		EN 14538
			15556		
Cálcio + Magnésio, máx.	mg/kg	5	15553	-	EN 14538
			15556		
Fósforo, máx.	mg/kg	10	15553	4951	EN 14107
					EN 16294
Corrosividade ao cobre, 3h a 50 °C, máx.	-	1	14359	130	EN ISO 2160
Número Cetano	-	Anotar	-	613	EN ISO 5165
				6890	
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	19	14747	6371	EN 116
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,5	14448	664	EN 14104
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02	15771	6584	EN 14105
			15908	-	EN 14106
Glicerol total, máx.	% massa	0,25	15344	6584	EN 14105
			15908	-	
Monoacilglicerol, máx.	% massa	0,7	15342	6584	EN 14105
			15344		
			15908		
Diacilglicerol, máx.	% massa	0,2	15342	6584	EN 14105
			15344		
			15908		
Triacilglicerol, máx.	% massa	0,2	15342	6584	EN 14105
			15344		
			15908		
Metanol e/ou Etanol, máx.	% massa	0,2	15343	-	EN 14110
Índice de Iodo	g/100g	Anotar	-	-	EN 14111
Estabilidade à oxidação a 110°C, mín.	hora	12	-	-	EN 14112
					EN 15751

Fonte:Elaborado pelo autor, 2020.

Observações da Tabela: (Anotar) significa dizer que as características devem ser analisadas junto aos demais parâmetros da tabela a cada trimestre civil.

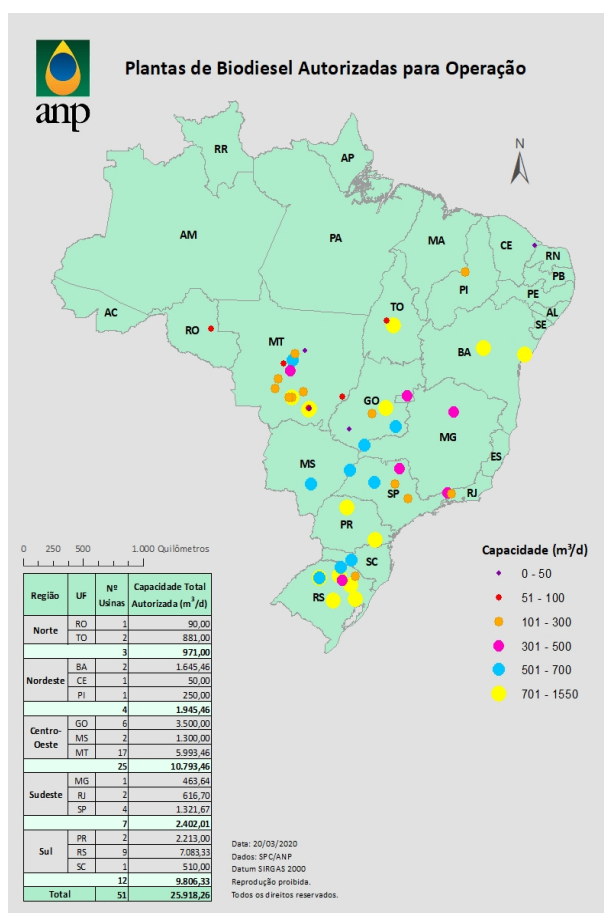
2.3 Cenário do Biodiesel no Brasil e no Mundo

Em 2019, a capacidade nominal de produção de biodiesel (B100) no Brasil era de cerca de 9,2 milhões de m^3 (25,6 mil m^3 / dia). Entretanto, a produção nacional foi de 5,9 milhões de m^3 , o que correspondeu a 64,1% da capacidade total (ANP, 2020).

Conforme ANP (2020) em 2019, a Região Centro-Oeste apresentou maior produção de Biodiesel, com volume de mais de 2,4 milhões de m^3 , equivalente a 41,4% da produção nacional. Em seguida ficou a Região Sul, com uma produção de pouco menos de 2,4 milhões de m^3 , 40,6% do total nacional. O Estado de Maior produção foi o Rio Grande do Sul com um volume de aproximadamente 1,6 milhão de m^3 , equivalente a 27,2% do total nacional e em seguida ficou o Mato Grosso, com 1,2 milhão de m^3 (20,9% do total nacional).

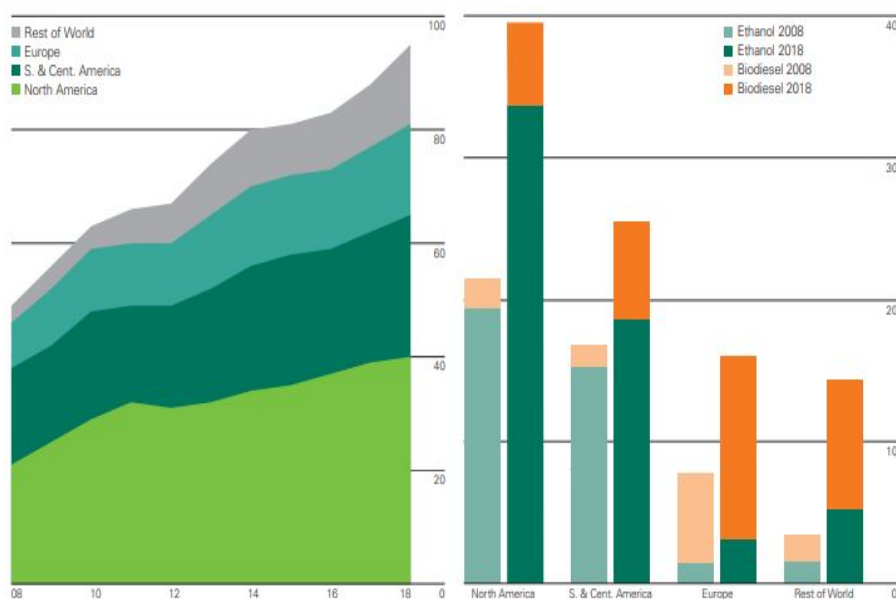
A Figura 3 apresenta o mapa de produção de biodiesel nas regiões do Brasil no ano de 2020.

Figura 3 – Mapa de Produção do Biodiesel em 2020.



Em 2018 os países com maior produção de Biodiesel foram Estados Unidos da América (EUA) em 1º lugar e o Brasil em 2º lugar. A produção de biocombustíveis (somando etanol e biodiesel) no mundo totalizou 95.371 mil toneladas de óleo sendo 39.536 mil toneladas de óleo na América do Norte, 25.478 mil toneladas de óleo na América do Sul e América Central, 15.949 mil toneladas de óleo na Europa e 14.408 mil toneladas no restante do mundo. A figura 4 apresenta a distribuição de produção de biodiesel no mundo.

Figura 4 – Produção do Biodiesel no mundo.



Fonte:BP, 2019.

2.4 Matéria Prima para Produção de Biodiesel: Óleos e Gorduras

Os principais componentes dos óleos e gorduras são triésteres (muitas vezes chamados de triglicerídeos) insolúveis em água e solúveis em solventes orgânicos, derivados da esterificação do glicerol com ácidos carboxílicos, chamados ácidos graxos. Porém os óleos e gorduras são misturas complexas formadas não só por diferentes tipos de triglicerídeos, mas também de diglicerídeos e monoglicerídeos (TOLENTINO, 2015).

A diferença entre óleo e gordura relaciona-se com o estado físico e quantidade de ácidos graxos presentes na estrutura de cada um. A gordura é encontrada em estado sólido na natureza em temperatura ambiente e apresenta ácidos graxos saturados (ausência de ligações duplas), já o óleo é encontrado em estado líquido à temperatura ambiente e é formado por ácidos graxos insaturados (presença de ligações duplas entre os átomos de carbono).

2.4.1 Óleo Residual de Fritura

Na população em geral, é um procedimento comum o consumo de óleos e gorduras, mesmo após terem sido submetidos a altas temperaturas em processos de fritura (REDA; CARNEIRO, 2007).

Durante o processo de fritura por imersão, os óleos são continuamente expostos a vários fatores que levam a uma grande diversidade de reações químicas. Eles podem hidrolisar, formando ácidos graxos livres, monoacilglicerol e diacilglicerol, e/ou oxidar, formando peróxidos, hidroperóxidos, dienos conjugados, epóxidos, hidróxidos e cetonas (JORGE, 2006).

No processo de fritura pode-se observar o fenômeno de transferência de calor e massa pois o calor é transferido do óleo para o alimento e a água que evapora do alimento é absorvida pelo óleo, desta forma as propriedades térmicas e físico-químicas do óleo e do alimento são alteradas.

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

2.4.1.1 A problemática que envolve o óleo residual

Como os óleos utilizados na área alimentícia geralmente são descartados, e na maioria das vezes acabam nos esgotos, esses óleos se tornam um passivo ambiental, pois causam sérios problemas tanto ecológicos quanto econômicos (CAMARGO et al., 2017).

Segundo Sabesp (2020), 1 litro de óleo é capaz de contaminar até 25 mil litros de água. Isso acontece devido as propriedades do óleo, ao ser descartado na água ele não se dissolve e pode atingir os cursos de água causando poluição hídrica. Como a densidade do óleo é menor do que a da água ele cria uma barreira na superfície dificultando a passagem de luz, o que causa a redução do oxigênio disponível e consequente morte de animais marinhos. O descarte incorreto do óleo também pode gerar infiltração e contaminação do solo. Além disso, ao ser descartado em pias o óleo pode aderir-se aos encanamentos, causando entupimento e interrupção do bom funcionamento dos sistemas de água e esgoto.

As políticas governamentais no Brasil tem cooperado cada vez mais com o descarte correto de óleo residual. A Agência Nacional de Vigilância Sanitária publicou em 2004 um Informe Técnico de Número 11 que apresenta as recomendações para o manuseio e descarte correto de óleo. Em 2017 foi promulgado a Lei N°16.309 que dispõe sobre medidas de coleta de reciclagem de óleos e gorduras a fim de minimizar os impactos ao meio ambiente. Algumas cidades também tem suas próprias iniciativas que contribui para que a população faça o descarte adequado desse tipo de material.

2.4.1.2 Uso do óleo residual como matéria prima para produção de Biodiesel

Os óleos de frituras, representam um potencial de oferta surpreendente, superando, as mais otimistas expectativas. Tais óleos têm origem em determinadas indústrias de produção de alimentos, nos restaurantes comerciais e institucionais, e ainda, nas lanchonetes (PARENTE, 2003).

Os resíduos lipídicos provenientes de processos de frituras (OGRs) se caracterizam por uma variação significativa na quantidade de água, materiais sólidos, compostos polares e ácidos graxos livres, de acordo com a origem da matéria-prima e as condições operacionais as quais foram submetidos (FAUSTINO, 2015).

Segundo Silva (2011), o biodiesel formado através do óleo de fritura apresenta características semelhantes aos ésteres provenientes de ésteres refinados e por isso é possível adicionar biodiesel ao diesel sem adaptações em motores a diesel.

De acordo com Parente (2003) a viabilidade técnica do biodiesel para motores diesel depende de alguns fatores: a combustibilidade, impactos ambientais, compatibilidade ao uso e compatibilidade ao manuseio.

A combustibilidade de uma substância, proposta como um combustível, diz respeito ao seu grau de facilidade em realizar a combustão no equipamento na forma desejada, na produção de energia mecânica mais adequada. Em motores diesel a combustibilidade relaciona-se as seguintes propriedades essenciais do combustível: poder calorífico e o índice de cetano. A viscosidade cinemática e a tensão superficial, pelo fato de definirem a qualidade de pulverização na injeção do combustível, participam também como fatores de qualidade na combustão (DIB, 2010).

Os impactos ambientais devem ser considerados devido a grande emissão de efluentes no ar, o biodiesel reduz essas emissões.

A compatibilidade ao uso relaciona-se com a capacidade de duração do motor, levando em consideração a lubricidade e corrosividade. A compatibilidade do manuseio está relacionada com o transporte, acondicionamento e distribuição do combustível.

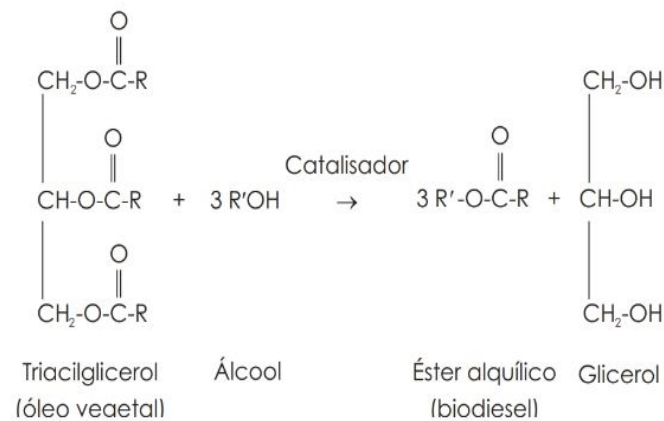
O alto custo de produção do biodiesel pode também ser (parcialmente) compensado pelo uso de matérias-primas de menor valor agregado, o que tem motivado a investigação de tecnologias para a utilização de óleos de descarte (p.ex., óleos de fritura) (KNOTHE, 2006).

Através do óleo de fritura aliado a outros processos físico-químicos é possível obter biodiesel de qualidade conforme a legislação e eficiência para uso em motor a diesel. Mesmo assim, por ser um óleo residual, deve-se realizar um pré-tratamento antes de iniciar qualquer processo químico.

2.5 Reação de Transesterificação

A transesterificação, também conhecida como alcoólise, é uma maneira de transformar triacilglicerídeos em biocombustível. Através deste método, os óleos e gorduras são convertidos em uma mistura de monoésteres de ácidos graxos (biodiesel) e glicerina (MACHADO, 2012). O processo de transesterificação é descrito pela figura 5.

Figura 5 – Transesterificação



Fonte: Knothe, 2006

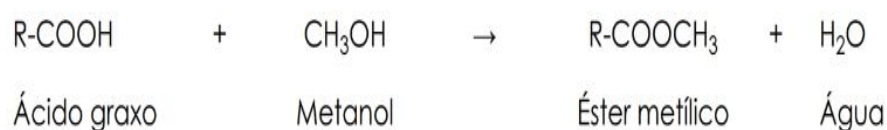
A maior razão para que óleos vegetais e gorduras animais devam ser convertidos em alquil ésteres é a viscosidade cinemática que, no biodiesel, é muito mais próxima daquela do diesel de petróleo. A alta viscosidade de matérias graxas não transesterificadas conduz a sérios problemas operacionais nos motores diesel, tais como a ocorrência de depósitos em várias partes do motor (KNOTHE, 2006).

Para realizar a transesterificação de óleo residual é preciso fazer algumas alterações no processo tradicional, devido a grande presença de água e ácidos graxos presentes nesse tipo de óleo.

É preciso fazer um pré tratamento catalisado por ácidos para converter os ácidos graxos livres em ésteres metílicos, ou seja é necessário realizar uma esterificação no óleo residual a fim de reduzir o teor de ácidos graxos e prepará-lo para a transesterificação.

O processo de esterificação é descrito pela figura 6.

Figura 6 – Esterificação



Fonte: Knothe, 2006

2.5.1 Catálise Homogênea e Heterogênea

Os catalisadores podem ser definidos como compostos que aceleram as reações químicas sem serem consumidos ou alterar o equilíbrio termodinâmico da reação. Geralmente, os catalisadores são adicionados em pequena quantidade ao meio reacional, isto porque como não são consumidos a mesma molécula pode catalisar várias vezes (VIOMAR, 2013).

Os catalisadores podem ser homogêneos ou heterogêneos, na catálise homogênea o catalisador permanece na mesma fase dos reagentes durante a reação de transesterificação e na catálise heterogênea o reagente apresenta-se em fase diferente da fase dos reagentes na reação.

A catálise homogênea tem maior importância na escala industrial, pois os catalisadores são mais ativos, levam menos tempo para a transesterificação e os catalisadores heterogêneos são mais úteis em óleos com maior teor de ácidos graxos livres (UCHOA, 2017).

Ao contrário dos catalisadores homogêneos líquidos, os catalisadores sólidos (ou heterogêneos), por serem reutilizáveis, poderão levar a menores custos de produção, para além de permitirem a realização das duas reações (transesterificação e esterificação) em simultâneo. Os catalisadores heterogêneos são facilmente separados do produto final e têm como vantagem a capacidade de gerar produtos de maior qualidade, uma vez que não reagem com os intervenientes da reação (SAMPAIO, 2008).

Outra vantagem do catalisador heterogêneo é a possibilidade de recuperação de grandes quantidades do produto sem a necessidade de recorrer a processos de refinação muito caros. E por isso têm-se buscado estudar cada vez mais catalisadores heterogêneos básicos e ácidos, a fim de melhorar as condições da reação de transesterificação e garantir maior eficiência e menor custo de produção.

2.5.2 Uso de resinas Sulfônicas como Catalisador Heterogêneo

As resinas sulfônicas à base de estireno-divinilbenzeno são os catalisadores poliméricos mais utilizados em laboratório e na indústria química. Essas resinas são normalmente preparadas em duas etapas. A primeira etapa consiste na síntese do copolímero de estireno-divinilbenzeno por meio de polimerização em suspensão. A estrutura porosa dos copolímeros é produzida com adição de diluentes inertes à mistura monomérica, que ao serem removidos após o término da polimerização liberam os poros. A ativação é produzida em uma segunda etapa, por sulfonação do copolímero. A atividade do catalisador polimérico é influenciada pelas características da resina e pelo teor de grupos sulfônicos incorporados em sua estrutura (COUTINHO et al., 2003).

A estrutura desses materiais pode variar desde um aspecto em gel a um aspecto macroporoso.

Geralmente, a pureza do produto e o rendimento são superiores e as resinas apresentam ainda a vantagem de poderem ser empregadas tanto em meio aquoso como não-aquoso.(LUIZ et al., 2015). São exemplos de resinas sulfônicas MLS 07 que pode ser sintetizada em laboratório, Lewatit SPC 112 e Amberlyst-15 que são comerciais.

2.5.3 Uso da Resina Sulfônica Amberlyst-15 como Catalisador Heterogêneo

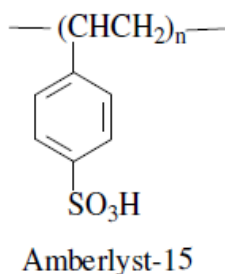
A Amberlyst-15 é uma resina de troca iônica baseada em poliestireno reticular macro com grupo sulfônico fortemente ácido. Serve como uma excelente fonte de ácido forte. Também pode ser usada várias vezes. É uma resina ácida de troca iônica sulfônica macroporosa sensível ao calor que pode ser usada como catalisador (SIGMA, 2020).

Esta resina foi desenvolvida, particularmente, para a utilização como catalisador heterogêneo, em reações de química orgânica (SAMPAIO, 2008).

Esse material tem algumas vantagens, como a elevada seletividade e atividade catalítica, alta resistência a choques térmicos e mecânicos, elevada estabilidade, é adequado para meios aquosos e não aquosos, é resistente após várias utilizações (LUIZ et al., 2015).

Na figura 7 é apresentado a fórmula molecular da Resina Amberlyst-15.

Figura 7 – Fórmula Amberlyst-15



Fonte: Pal, 2012

2.6 Propriedades Físico-Químicas

Na seção 2.2 foi apresentado a tabela de especificações do biodiesel, a seguir serão explicados alguns conceitos relacionados as propriedades físicas e químicas do biodiesel.

2.6.1 Índice de Acidez

O índice de acidez é definido como o número de miligramas de hidróxido de potássio necessários para neutralizar os ácidos graxos livres contidos em um grama de amostra.

A determinação da acidez do combustível é um ensaio de extrema importância a fim de evitar a corrosão, garantindo a vida útil do motor (CASTRO, 2009).

2.6.2 Viscosidade Cinemática

A viscosidade cinemática, definida em termos gerais como resistência do óleo ao escoamento, tem grande influência quando se utiliza óleos e gorduras transesterificadas como biocombustível ou lubrificante. No biodiesel, os valores de viscosidade são próximos aos do diesel de petróleo. O cuidado com a utilização se deve a alta viscosidade de matérias graxas não transesterificadas que conduzem a sérios problemas operacionais. Dessa forma, o processo de obtenção do biodiesel e sua purificação devem ser eficientes para evitar alterações na viscosidade regulamentada (RIBEIRO, 2010).

2.6.3 Ponto de Fluidez

O ponto de névoa é a temperatura em que o líquido, por refrigeração, começa a ficar turvo, e o ponto de fluidez é a temperatura em que o líquido não mais escoa livremente. Tanto o ponto de fluidez como o ponto de névoa do biodiesel variam segundo a matéria prima que lhe deu origem, e ainda, ao álcool utilizado na reação de transesterificação (DIB, 2010).

2.6.4 Massa Específica

A massa específica é uma propriedade importante e está diretamente ligada com a estrutura molecular das amostras. Quanto maior o comprimento da cadeia carbônica do alquiléster, maior será a densidade, no entanto, esse valor decrescerá quanto maior forem o número de insaturações presentes na molécula, pois menor será a interação entre as moléculas (RIOS, 2015).

2.6.5 Estabilidade Oxidativa

A estabilidade oxidativa pode ser compreendida como a resistência que uma amostra possui à oxidação e pode ser expressa pelo período de indução, que pode ser definido como o tempo em horas entre o início da medição da estabilidade oxidativa, até o tempo em que ocorre um significativo aumento na formação dos produtos resultantes do processo oxidativo.(GATO, 2016).

A estabilidade oxidativa do biodiesel é a principal barreira para a indústria de produção, já que no decorrer da oxidação o biodiesel passa a apresentar características que desfavorecem o seu bom funcionamento como combustível, por exemplo alta viscosidade, alta acidez e alto grau de peróxido. Vários fatores influenciam na oxidação do biodiesel como temperatura, presença de metais, exposição a luz e ao ar. O grau de susceptibilidade

do biodiesel também se baseia no teor de ésteres, sendo os com maior grau de insaturações na cadeia menos estáveis.(FIGUEREDO, 2019).

O biodiesel é susceptível à oxidação quando exposto ao ar. Esta propriedade pode ser associada à existência das ligações insaturadas nas cadeias carbônicas provenientes dos ácidos graxos, fato que pode comprometer a armazenagem e utilização do biocombustível, porém pode ser superada pela utilização de aditivos que melhoram a conservação do biodiesel. (DIB, 2010).

2.7 Antioxidantes

Os antioxidantes são compostos que retardam, controlam ou inibem o processo de autooxidação de substratos orgânicos, tal qual o biodiesel. Esses compostos devem ser adicionados logo após a produção do biodiesel, pois uma dopagem tardia pode não apresentar o mesmo efeito (VARATHARAJAN; PUSHPARANI, 2018).

Diversos produtos antioxidantes específicos têm sido produzidos industrialmente e comercializados no mundo inteiro devido à necessidade de se aumentar a vida útil de materiais e equipamentos em suas condições de trabalho e exposição (condições ambientais) (ALVES, 2006).

O uso de antioxidantes sintéticos e naturais se mostra como uma opção viável para resolver o problema de oxidação em derivados de ácidos graxos. O uso desses aditivos nos biocombustíveis reduz a velocidade de oxidação e aumenta o período de indução dos mesmos (GATO, 2016).

Existem três tipos básicos de antioxidantes: fenólicos, aminas e tiofenóis. A maioria dos antioxidantes naturais contém polifenóis e atuam de forma semelhante aos antioxidantes fenólicos. Devido a possíveis emissões de enxofre, os tiofenóis não são utilizados para reduzir a estabilidade do biodiesel (VARATHARAJAN; PUSHPARANI, 2018).

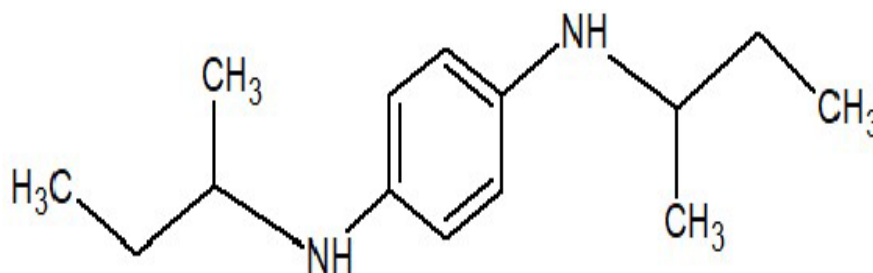
2.7.1 Uso do PDA como antioxidante

O di-sec-butil-p-fenilendiamina (PDA), de nome comercial Naugalube 403, é um composto químico produzido pela Chemtura Indústria Química do Brasil LTDA e utilizado, dentre outras aplicações, como antioxidante em biolubrificantes. Tal produto é um líquido vermelho-escuro, viscoso e tóxico (FIGUEREDO, 2019).

O peso molecular do PDA é de 220,36 g/mol e sua fórmula molecular é $C_{14}H_{24}N_2$, e sua fórmula estrutural está representada na figura 8.

Rangel et al. (2021), estudaram os efeitos de aditivos na estabilidade oxidativa em amostras derivadas de óleo de babaçu e óleo residual de fritura. Entre os resultados obtidos foi verificado que a adição do PDA com uma concentração de 500(mg/kg) proporcionou

Figura 8 – Fórmula estrutural PDA.



Fonte: Oliveira (2019).

um aumento no período de indução de 4,37 horas para > 100 horas no biodiesel de babaçu e um aumento de 4,13 horas para 11,36 horas no biodiesel de óleo residual de fritura, destacando-se como o aditivo de melhor resultado dentre os testados.

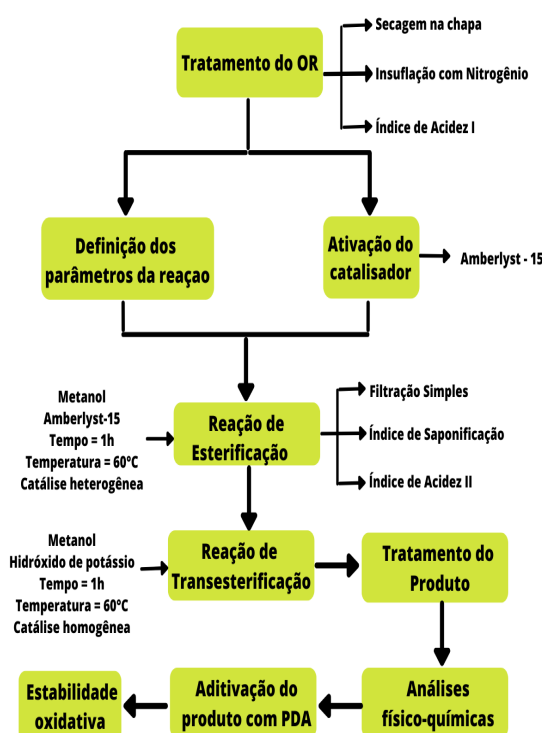
Chen et al. (2011), avaliaram os efeitos de 10 antioxidantes comerciais e 1 natural em estabilidade oxidativa de biodiesel derivado de ácidos graxos livres. O PDA ficou entre os 5 de melhor desempenho dentre os 10 antioxidantes comerciais.

Oliveira (2019), realizou estudo comparativo da eficiência entre 3 antioxidantes comerciais na estabilidade oxidativa de biodiesel de soja. O PDA promoveu um aumento no período de indução de 4,17 horas para 8,16 horas em uma concentração de 1000(mg/kg).

3 Metodologia

Os experimentos foram conduzidos na Universidade Federal do Ceará, no Núcleo de Pesquisas em lubrificantes - NPL. O processo de produção do biodiesel foi feito seguindo as etapas apresentadas na Figura 9.

Figura 9 – Fluxograma do processo



Fonte: Autor, 2021

3.1 Materiais utilizados

O óleo residual utilizado foi fornecido pelo NPL. Os principais reagentes utilizados foram Álcool metílico P.A - NEON (99,8% g/g), Hidróxido de Potássio - NEON (85% g/g), Hidróxido de sódio - VETEC (97% g/g), Álcool etílico - NEON (99,8% g/g), a resina Amberlyst-15 - Sigma Aldrich, e o antioxidante PDA - Chemtura.

3.2 Pré Tratamento do Óleo Residual

O pré tratamento do óleo residual foi feito a partir de filtração em Funil Simples com papel Filtro por 24h. Depois foi realizado o processo de Secagem em chapa de aquecimento

até atingir 110°C de temperatura com insuflação de Nitrogênio. Como apresenta a Figura 10.

Figura 10 – Processo de secagem



Fonte: Autor, 2020

Foi feito o índice de acidez para determinar a acidez inicial do óleo.

3.3 Definição dos parâmetros da reação de esterificação

Foi realizado um estudo experimental com vários testes em laboratório para identificar qual resultado apresentaria as melhores condições de reação. O planejamento foi feito a partir das variáveis descritas a seguir e as proporções foram baseadas conforme a literatura.

- Razão Molar - óleo: álcool $\rightarrow$ 1:3, 1:6, 1:8.
- Quantidade de catalisador 5% e 8% - em relação a massa do óleo.

Os parâmetros que apresentaram resultados mais satisfatórios foram: Razão Molar de 1:6 e Quantidade de catalisador de 8%.

A quantidade de óleo utilizada foi 50g para testes iniciais. A temperatura de reação foi 60°C e o tempo de reação foi 1h.

O álcool utilizado foi o Metanol e o catalisador utilizado foi a resina amberlyst-15.

3.4 Ativação do catalisador

A ativação do catalisador foi feita através de uma Estufa de Secagem e Esterilização durante 1h a 110°C. o Catalisador utilizado foi a resina sulfônica Amberlyst-15 disponível comercialmente pela empresa Sigma Aldrich, como apresenta a Figura 11.

Figura 11 – Amberlys-15



Fonte:Autor,2020

3.5 Reação de Esterificação

O processo de esterificação funciona como uma pré transesterificação, é realizado a fim de converter os ácidos graxos livres presente no óleo em ésteres metílicos, para depois passar pelo processo de transesterificação. Esse processo aconteceu através de catálise heterogênea. A figura 12 apresenta a montagem do sistema em que ocorre a esterificação.

O sistema de reação é composto por um balão de reação de 500mL acoplado a um sistema de refluxo para evitar evaporação do álcool. Os reagentes que participam da esterificação são: 260,32g de óleo residual tratado, 0,07L de Metanol (Razão Molar = 1:6) e 20,8g de catalisador amberlyst-15(Quantidade de 8%), o tempo de reação foi de 1h na temperatura de 60°C.

3.6 Reação de Transesterificação

A reação de transesterificação acontece a partir de catálise homogênea utilizando o Hidróxido de Potássio (KOH) e Metanol. O tempo de reação foi de 1h e a temperatura foi de 60°C.

Por não conhecer a composição exata dos ácidos graxos do óleo residual e nem do produto da esterificação, as quantidades de metanol e catalisador foram calculadas a partir das equações 3.1 e 3.2 conforme descritas em (FIGUEREDO, 2019).

Figura 12 – Processo de Esterificação



Fonte: Autor, 2020

$$m_{MetOH} = \frac{(IS - IA) \times MM_{MetOH} \times mo \times 2}{MM_{KOH} \times 1000} \quad (3.1)$$

Em que m_{MetOH} = massa de metanol utilizada em g; IS = índice de saponificação (mgKOH/g); IA = índice de acidez após a esterificação (mgKOH/g); MM_{metOH} = massa molar do metanol (g/mol); mo = massa do óleo utilizada em g e MM_{KOH} = massa molar de KOH (g/mol),

$$m_{KOH} = (0,02 \times mo) + (IA \times mo) \quad (3.2)$$

Em que m_{KOH} = massa de KOH utilizada em g; IA = índice de acidez (g KOH/g); mo = massa do óleo utilizada;

Portanto, a quantidade de metanol utilizada nessa etapa foi de 0,03L e de catalisador (KOH) foi de 44,8g. A massa utilizada relativa a quantidade de produto que resultou da esterificação foi de 181,68g.

3.7 Separação de Fases e Lavagem do Biodiesel

Nessa etapa o produto da transesterificação é colocado em um funil de decantação por 24h para que aconteça a separação de fases entre glicerina e biodiesel. O material que fica na parte superior do funil é o biodiesel e o que fica na parte inferior é a glicerina. A glicerina deve ser reservada. E o biodiesel deve partir para a etapa de lavagem para retirar todo o catalisador que possa estar presente. A lavagem é feita com água destilada até

que fique com $\text{pH} = 7$ sendo verificado com indicador fenolftaleína. Depois de lavado o biodiesel vai para o RotaEvaporador a 60°C para retirar moléculas de álcool que possa existir e é feito a secagem com Sulfato para eliminar moléculas de água.

3.8 Análises Físico Químicas do Biodiesel

3.8.1 Índice de acidez

O índice de acidez foi realizado conforme o método "AOCS Cd 3d-63". Para realizar essa análise é preciso de 1 frasco erlenmeyer de 125ml, 1 cilindro graduado de 50ml e 1 bureta de 25ml. Os reagentes necessários são: solução neutra de éter etílico, solução de Hidróxido de Sódio NaOH 0,1 N e o indicador fenolftaleína a 1%. O índice de acidez deve ser feito em triplicata. Deve-se colocar no erlenmeyer 1 grama de amostra e acidicionar 25ml da solução neutra de éter etílico, neutralizar e agitar. Depois adicionar 2 gotas do indicador fenolftaleína e titular com solução NaOH até atingir coloração rósea. É preciso anotar o volume de NaOH gasto para realizar o cálculo, utilizando a equação 3.3

$$\frac{V \times f \times 5,61}{m} \quad (3.3)$$

Em que V é o número de ml de solução de NaOH 0,1 N gasto na titulação, f é o fator de correção da solução de NaOH 0,1 N, m é quantidade da amostra em gramas e 5,61 é o equivalente grama do NaOH.

3.8.2 Índice de Saponificação

O Índice de Saponificação foi realizado pelo método "AOCS Ca 6b-53". O IS corresponde a massa de hidróxido de potássio necessária para saponificar definida quantidade de óleo ou gordura. A partir da saponificação é possível saber o comportamento do óleo e estabelecer o grau de deterioração e estabilidade do óleo.

Para realizar o teste analítico de saponificação foi necessário pesar as amostras (1g a 2g) e adicioná-las em 1 balão de fundo chato de 250ml com uma boca esmerilhada, depois deve-se adicionar 50ml de álcool etílico neutralizado e acrescentar 25ml de KOH 0,5N. Logo após, deve-se acondicionar essa mistura a um sistema reacional com refluxo por 60min. Depois de esfriar, deve-se titular o excesso de base com solução de HCl 0,5N utilizando indicador fenolftaleína até desaparecimento da cor rósea. Essa análise deve ser realizada em quadruplicata. A equação 3.4 é utilizada para calcular o índice de saponificação:

$$\frac{(Vb - Va) \times N \times fc \times 56,1}{M} \quad (3.4)$$

Em que o V_b é o volume em ml de ácido gasto na prova em branco, V_a é o volume em ml de ácido gasto na amostra, N é a normalidade do ácido, f_c é o fator de correção da normalidade do ácido e M a massa da amostra em gramas.

3.8.3 Massa específica e Viscosidade

A massa específica e a viscosidade cinemática para o biodiesel foram medidas utilizando o viscodensímetro digital Anton Paar (modelo SVM 3000, Stabinger), disponível no laboratório Núcleo de Pesquisas em Lubrificantes (NPL). A norma que rege a medição dessas propriedades, segundo a ANP, é a ASTM D7042.

3.8.4 Teor de Ésteres

A separação dos ésteres foi realizada por meio de cromatografia gasosa. Para medir o teor de ésteres do biodiesel foi utilizado um cromatógrafo a gás (CG-FID, modelo GC 450, Varian), com coluna CP-Wax 52 CB. O teor de ésteres fornece a conversão da reação, isto é, a proporção dos ésteres metílicos formados a partir da transesterificação. O método utilizado foi o baseado na norma NBR 15764, que é a norma vigente para a metodologia do teor de ésteres, segundo a resolução nº45/2014 da ANP. A massa utilizada foi de 60,3 mg de biodiesel diluídos em 1 ml de uma solução padrão de heptadecanoato de metila com heptano de concentração igual a 200mg/ml. O resultado é dado em percentual de ésteres totais da amostra.

3.8.5 Estabilidade Oxidativa

A análise de estabilidade oxidativa foi realizada utilizando o aparelho de Rancimat (893 Professional Biodiesel Rancimat, Metrohm), seguindo a norma internacional EN 14112. Conforme a norma o processo de oxidação acelerado acontece pela ação da temperatura ($T = 110^\circ\text{C}$) e do fluxo de ar de 10L/h. A quantidade necessária de amostra é de 3g e deve ser feita em duplicata. A figura 13 apresenta o equipamento utilizado.

Figura 13 – Rancimat



Fonte: Metrohm, 2021

3.8.5.1 Adição do PDA ao biodiesel

A adição do antioxidante PDA ao biodiesel foi feita após a produção do biocombustível. As amostras foram preparadas utilizando massas determinadas de biodiesel e adicionadas a massas necessárias do antioxidante PDA para que as soluções possuísem as seguintes concentrações: 1000 mg/kg, 500 mg/kg, 100 mg/kg e 10 mg/kg, conforme apresenta a figura 14. As soluções resultantes foram solubilizadas por agitação ultra-sônica para melhor homogeneização.

Figura 14 – Amostras Aditivadas com PDA



Fonte: Autor, 2021

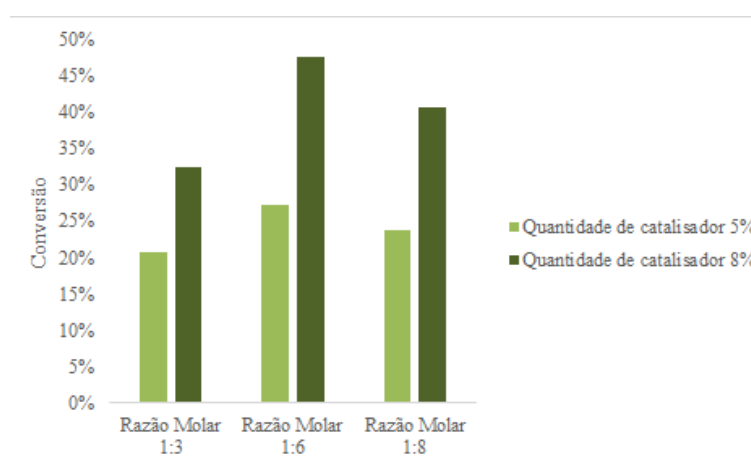
4 Resultados e Discussões

Neste capítulo serão apresentados os resultados da caracterização físico-química do biodiesel de óleo residual; da composição de ésteres do biodiesel; e dos testes de estabilidade oxidativa no Rancimat do biodiesel puro e do biodiesel aditivado com PDA. Além disso, será apresentada uma discussão acerca dos resultados obtidos.

4.1 Planejamento experimental

A figura 15 apresenta os resultados obtidos a partir do planejamento de experimentos realizados para definir as melhores condições de reações para a realização da esterificação.

Figura 15 – Planejamento Experimental



Fonte: Autor, 2020

Foi observado como melhor resultado o de concentração de (8%), isso pode ser decorrente das próprias características do catalisador utilizado. Por ser uma resina macro porosa, quanto mais concentrada estiver, maior as chances de haver reação. Já a razão molar que apresentou melhor desempenho foi a de 1:6 (óleo:álcool), o metanol deve ser adicionado em excesso na reação, porém nos casos em que a R.M foi de 1:8, a conversão em éster foi menor, provavelmente pela dificuldade de remover o excesso de álcool após o término da reação. E nos testes em que a R.M foi de 1:3 tornou-se insuficiente por causa de possíveis perdas (por evaporação) no momento da montagem do sistema.

Para realizar o cálculo da conversão para cada reação foi necessário fazer um comparativo entre os valores de índice de acidez obtidos, e também o índice de acidez do óleo em estado inicial (antes da esterificação).

A figura 16 apresenta um compilado das informações necessárias para obter o valor da conversão em cada experimento.

Figura 16 – Conversão Esterificação

Experimentos / Razão molar/ Catalisador			IA1	IA2	IA3	C1 (%)	C2 (%)	C3 (%)	I.A médio	Conversão média(%)	Conversão Média(%) / R:M
1	01:03	5%	4,1	3,8	3,9	18,9	24,1	22,6	3,9	22,6	20,8
2	01:03	5%	3,9	4,0	4,0	22,4	19,8	20,4	4,0	20,4	
3	01:03	5%	4,0	4,0	4,1	19,3	19,5	18,7	4,0	19,3	
4	01:06	5%	3,8	4,1	3,5	24,6	18,9	29,8	3,8	24,6	27,3
5	01:06	5%	3,6	3,6	4,0	28,2	27,8	19,7	3,6	27,8	
6	01:06	5%	3,6	3,5	3,5	28,8	29,8	29,6	3,5	29,6	
7	01:08	5%	3,6	3,5	3,1	28,7	29,9	38,3	3,5	29,9	23,9
8	01:08	5%	3,9	4,1	3,8	22,6	17,4	23,9	3,9	22,6	
9	01:08	5%	4,1	4,0	4,0	17,7	19,8	19,2	4,0	19,2	
10	01:03	8%	2,5	3,1	3,5	49,9	38,7	29,5	3,1	38,7	32,5
11	01:03	8%	3,5	3,8	2,9	29,7	24,0	41,2	3,5	29,7	
12	01:03	8%	3,5	3,5	4,0	29,2	29,0	21,0	3,5	29,0	
13	01:06	8%	2,5	2,5	3,0	50,6	50,3	39,3	2,5	50,3	47,6
14	01:06	8%	2,5	2,5	3,0	51,0	50,9	39,2	2,5	50,9	
15	01:06	8%	2,9	3,0	2,5	41,6	39,1	50,3	2,9	41,6	
16	01:08	8%	3,5	3,0	3,0	30,2	39,1	39,6	3,0	39,1	40,8
17	01:08	8%	3,0	2,5	3,1	40,0	49,3	38,5	3,0	40,0	
18	01:08	8%	2,8	2,5	3,0	43,2	49,4	40,1	2,8	43,2	

R:M = Razão molar/ I.A = Índice de Acidez (mg KOH/g)/ C = Conversão (%)

Fonte:Autor,2020

A equação 4.1 foi utilizada para calcular a conversão da esterificação, conforme está descrito em (ROVERE, 2020).

$$C = \frac{IA_i - IA_f}{IA_i} \times 100 \quad (4.1)$$

4.2 Caracterização físico-química do biodiesel

A figura 17 apresenta os resultados da caracterização físico-química do biodiesel derivado de óleo residual.

Figura 17 – Caracterização físico-química do biodiesel

PROPRIEDADE	UNIDADE	RESULTADO	LIMITE (ANP)
Aspecto	-	LII	LII ₍₁₎
Índice de Acidez	mg KOH/g	0,55	0,50
Índice de Saponificação	mg KOH/g	106,15	-
Massa Específica a 20 °C	kg/m³	897,1	850 a 900
Viscosidade Cinemática a 40°C	mm²/s	7,2	3,0 a 6,0
Viscosidade Cinemática a 100°C	mm²/s	2,5	-
Índice de viscosidade	-	202,9	-

LII₍₁₎: Límpido e isento de impurezas, a 25°C

Fonte:Autor, 2021

Observa-se que a massa específica está dentro dos limites estabelecidos mas a viscosidade está à cima do limite. Segundo Knothe (2006), a viscosidade aumenta com o tamanho da cadeia (número de átomos de carbono) e com o aumento do grau de saturação.

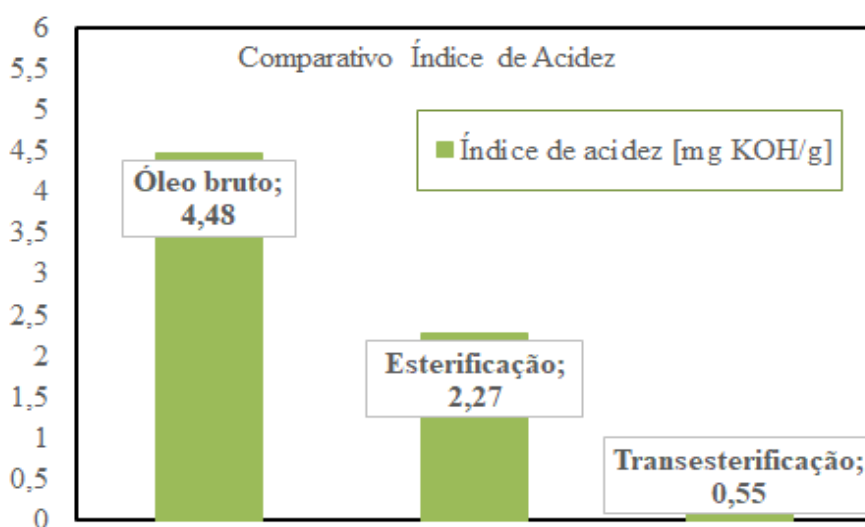
Esse pode ter sido o fator que resultou no valor observado para viscosidade cinemática a 40°C. Também é possível perceber que com o aumento da temperatura a viscosidade diminui, o que é esperado pois essa elevação de temperatura causa um aumento da energia cinética entre as moléculas e diminui suas forças intermoleculares.

O Índice de Saponificação, apesar de não ser uma propriedade requerida pela norma, foi realizado para garantir uma maior eficiência no processo de transesterificação, pois valores altos indicam maior possibilidade de durante a reação ser formado sais alcalinos, o que não é o desejado.

4.2.1 Índice de Acidez

De acordo com as especificações do biodiesel estabelecidas pela Agência Nacional do Petróleo em sua resolução N°45/2014 o limite estabelecido para o índice de acidez do biodiesel é de 0,50 mg KOH/g. O óleo bruto apresentou acidez de 4,48 mg KOH/g e após o processo final de transesterificação o índice de acidez reduziu para 0,55 mg KOH/g, sendo assim observa-se que o valor da acidez do produto final aproxima-se do limite estabelecido pela norma. A figura 18 apresenta o gráfico do índice de acidez por etapa do processo.

Figura 18 – Índice de Acidez



Fonte:Autor, 2021

O Índice de acidez está ligado a presença de ácidos graxos livres que podem contribuir para uma rápida deterioração do produto, por isso quanto menor for esse valor maior é a qualidade desse biodiesel. É importante ressaltar que antes da transesterificação foi realizado uma esterificação utilizando catalisador heterogêneo com o intuito de reduzir a acidez.

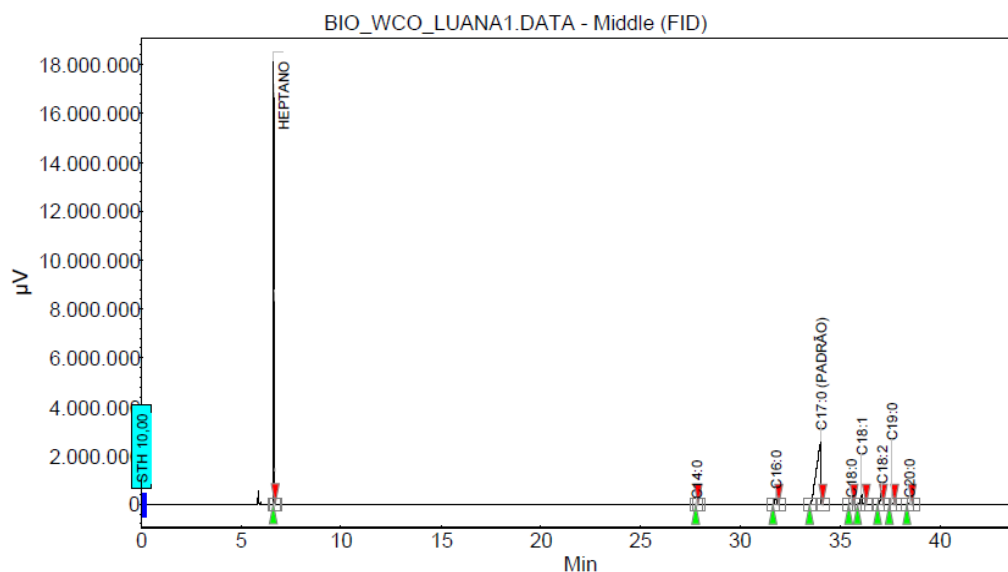
4.3 Análise cromatográfica

Na cromatografia, os componentes da amostra se separam, pois cada um interage de forma diferente, seja com a fase estacionária da coluna, seja com a fase móvel. O grau de interações, oriundas de forças físicas de variada intensidade, provoca maiores ou menores tempos de retenção de cada analito da coluna, o que gera a separação das substâncias de interesse (DIAS et al., 2016).

A percentagem e a composição em ácidos graxos de um biodiesel dependem das matérias-primas utilizadas em sua produção, o que influencia diversos parâmetros do biocombustível, tais como a estabilidade oxidativa, a viscosidade cinemática, o ponto de entupimento de filtro a frio e a lubricidade (CAMARGO et al., 2017).

Os ésteres metílicos presentes no biodiesel de óleo residual foram analisados por Cromatografia Gasosa (CG), com o objetivo de determinar a proporção dos ésteres no biodiesel e quantificar a conversão da reação de transesterificação. O figura 19 apresenta os tipos de ésteres presentes na amostra de acordo com o tempo de retenção em relação ao éster padrão utilizado, que nesse caso foi o heptadecanoato de metila com heptano.

Figura 19 – Cromatograma



Fonte: Autor, 2021

A análise de cromatografia também fornece algumas informações em relação aos picos de cada éster, conforme apresentado na figura 20. Para calcular o teor de cada éster pode-se utilizar os dados que encontram-se na 6ª coluna (Area[μV.Min]) da tabela, esses dados correspondem a área que cada éster ocupa em determinado tempo durante a análise. O teor de éster pode ser obtido ao dividir a área de cada éster pela soma total de áreas dos ésteres presentes (com exceção do heptano e do padrão).

Figura 20 – Análise de cromatografia

Peak results :

Index	Name	Time [Min]	Quantity [% Area]	Height [μV]	Area [μV.Min]	Area % [%]
9	HEPTANO	6.62	43,28	18144741,6	590914,5	43,285
8	C14:0	27.82	0,01	3296,9	178,5	0,013
1	C16:0	31,78	1,46	302596,5	19888,1	1,457
2	C17:0 (PADRÃO)	34,03	46,49	2608672,9	634665,5	46,490
3	C18:0	35,57	0,45	74529,0	6092,6	0,446
4	C18:1	36,08	2,81	422773,6	38338,3	2,808
5	C18:2	37,11	4,89	626557,9	66820,7	4,895
6	C19:0	37,59	0,21	36365,2	2829,2	0,207
7	C20:0	38,47	0,40	73333,5	5452,8	0,399
Total			100,00	22292867,0	1365180,1	100,000

Fonte:Autor, 2021

Através dessa análise foi possível verificar que o biodiesel obtido é composto principalmente pelos ésteres metílicos dos ácidos graxos: linoleico, oleico, palmítico e esteárico. Os valores correspondentes calculados nessa análise estão presentes na figura 21.

Figura 21 – Teor de ésteres Biodiesel de óleo residual

NOME DO ÁCIDO GRAXO QUE ORIGINA O ÉSTER METÍLICO	NOME DO ÉSTER	FÓRMULA MOLECULAR DO ÉSTER	TEOR
C14:0 MIRÍSTICO	Miristato de metila	$C_{15}H_{30}O_2$	0,13%
C16:0 PALMÍTICO	Palmitato de metila	$C_{17}H_{34}O_2$	14,25%
C18:0 ESTEÁRICO	Estearato de metila	$C_{19}H_{38}O_2$	4,36%
C19:0 -	Nonadecanoato de metila	$C_{20}H_{40}O_2$	2,03%
C20:0 ARAQUÍDICO	Aracdato de metila	$C_{21}H_{42}O_2$	3,91%
C18:1 OLEICO	Oleato de metila	$C_{19}H_{36}O_2$	27,46%
C18:2 LINOLEICO	Linoleato de metila	$C_{19}H_{34}O_2$	47,87%
SATURADOS			24,67%
INSATURADOS			75,33%

Fonte:Autor, 2021

A partir dos resultados da análise, observa-se que o biodiesel de óleo residual produzido apresenta uma grande quantidade de ésteres metílicos insaturados, aproximadamente 75,3%. Além disso, quase 50% do biodiesel é composto pelo éster metílico do ácido linoleico (C18:2), um ácido graxo poli-insaturado.

Esses resultados da composição do biodiesel estão de coerentes com [Ramiro \(2013\)](#), que estudou a composição de ésteres do óleo residual, verificando a quantidade de 0,21% para C14:0, 12,23% para C16:0, 4,02% para C18:0, 0,35% para C20:0, 32,5% para C18:1 e 44,07% para C18:2.

Os resultados encontrados estão de acordo com o estudo realizado por [Serqueira et al. \(2020\)](#), em que foi detectado 11,9% de C16:0, 4,2% de C18:0, 25,5% de C18:1 e 53,7%

de C18:2 em amostra de biodiesel metílico de óleo residual.

Os resultados também indicam que o óleo residual de fritura é derivado do óleo de soja, pois o teor de ácidos graxos obtidos assemelha-se bastante aos ácidos graxos que compõem o óleo de soja como foi verificado no estudo de [Gusmão \(2019\)](#), em que há predominância do ácido oleico com teor de 27,1% e do ácido linoleico com teor de 51,6%.

De acordo com [Cardoso \(2017\)](#), para o cálculo do teor de FAME (do inglês, *Fatty Acids Methyl Esters*) da amostra pode ser utilizada a seguinte equação 4.2:

$$Mx = \frac{M_P \times A_X}{A_P \times M_B} \times 100 \quad (4.2)$$

Sendo: Mx = (% m/m) de éster no biodiesel que se quer determinar; Mp = massa do padrão interno em mg; MB = massa da amostra de biodiesel em mg; Ax = somatório das áreas de todos os ésteres, exceto a do padrão interno; Ap = área no cromatograma relativa ao padrão interno. Desta forma obteve-se o valor de 72,95% para o teor de FAME presentes na amostra.

Através do cromatograma também é possível estimar a seletividade dos ésteres metílicos. E a partir dos resultados obtidos percebe-se que há maior seletividade para o ácido linoleico (C18:2) com valor de 35% e para o ácido oleico (C18:1) com valor de 34%, o que era esperado em virtude da composição da fonte utilizada.

Segundo está descrito no trabalho de [Gusmão \(2019\)](#), o valor da seletividade de um determinado ácido graxo 1 é dado pela divisão de sua concentração (x_1) pela soma das concentrações de todos os ácidos graxos presentes ($\sum x_i$), como está descrito na equação 4.3.

$$S_1 = \frac{x_1}{\sum x_i} \times 100\% \quad (4.3)$$

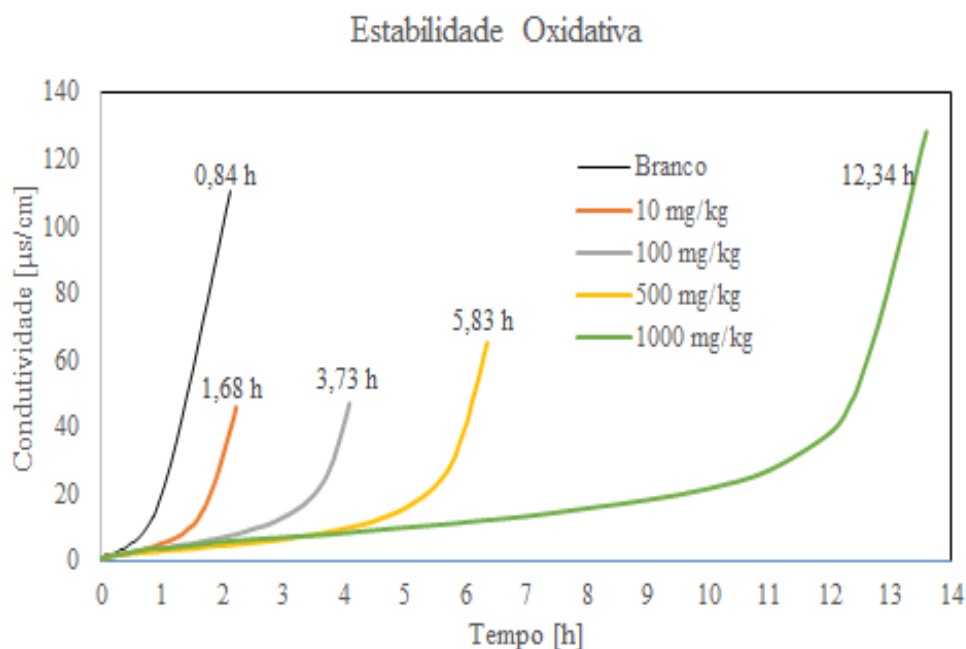
4.4 Estabilidade Oxidativa

Conforme relatado na seção, os testes de estabilidade oxidativa em Rancimat foram realizados para o biodiesel puro e para suas formulações com antioxidante PDA, variando a sua concentração entre 10 e 1000 mg/kg. O biodiesel puro apresentou o resultado de PI de 0,85 h, o que era esperado em virtude da grande quantidade de insaturações presente na cadeia carbônica do FAME de biodiesel.

O mesmo acontece no trabalho de [Ramiro \(2013\)](#), em que a estabilidade do biodiesel de óleo residual também apresenta valor baixo (cerca de 1h), em virtude do elevado teor de ácidos graxos insaturados (cerca de 81%).

A figura 22 apresenta os resultados obtidos após o ensaio de estabilidade oxidativa com as diferentes concentrações do antioxidante estudado.

Figura 22 – Estabilidade Oxidativa do Biodiesel



Fonte:Autor, 2021

Observa-se no gráfico os valores para estabilidade do biodiesel puro e com as devidas formulações adicionadas com PDA, o único que atendeu ao limite estabelecido pela norma foi o de concentração de 1000mg/kg, que apresentou resultado de 12,34 horas, as demais concentrações de 500mg/kg, 100mg/kg e 10mg/kg obtiveram como resultados 5,83 horas, 3,73 horas e 1,68 horas respectivamente. A tabela apresentada na figura 23 mostra o aumento percentual da estabilidade oxidativa das amostras que foram aditivadas com PDA.

Figura 23 – Aumento percentual da estabilidade oxidativa com uso do PDA

E.O BOR puro (h)	CONCENTRAÇÃO PDA(mg/kg)	E.O BOR COM PDA (h)	% CRESCIMENTO
0,84	10	1,68	100,0%
0,84	100	3,73	344,0%
0,84	500	5,83	594,0%
0,84	1000	12,34	1369,0%
E.O = Estabilidade oxidativa			
BOR = Biodiesel de óleo residual			

Fonte:Autor, 2021

É importante ressaltar os bons resultados obtidos com o uso do PDA se comparar com o valor de estabilidade oxidativa inicial, até na menor concentração (de 10 mg/kg) atingiu 97,6% de crescimento em relação ao valor do biodiesel puro.

No trabalho de [Rangel et al. \(2021\)](#), o desempenho do PDA como antioxidante em biodiesel de óleo residual obtido via catálise homogênea foi de 175% aumentando o Ponto de Inflexão da estabilidade oxidativa de 4,13h para 11,36h.

[Figueredo et al. \(2020\)](#) estudou a atividade do PDA como antioxidante em biodiesel obtido através do óleo babaçu e verificou um ponto de inflexão a cima de 180h para uma concentração de 100 mg/kg. É importante ressaltar que o biodiesel de babaçu obtido nesse estudo é composto em sua maior parte por ésteres saturados (cerca de 89,43%) o que contribui para uma maior estabilidade quando comparado ao biodiesel de óleo residual.

A eficiência dos antioxidantes esta ligada as suas propriedades químicas, logo é influenciado por suas estruturas moleculares. A habilidade do antioxidante de doar o hidrogênio tem um efeito muito importante na sua atividade, pois o antioxidante deve liberar o radical hidrogênio com maior facilidade que o biodiesel, isto ocorre em compostos fenólicos e em aminas aromáticas porque o radical é liberado de ligações fracas como O-H e N-H ([VARATHARAJAN; CHERALATHAN, 2013](#)).

Um dos fatores que pode explicar a eficiência do PDA como antioxidante está em sua composição, pois compostos aminados tem mais facilidade de doar átomos de hidrogênio, e no processo de oxidação primeiro ocorre o contato do biodiesel com um agente oxidante, e nessa fase acontece a remoção de hidrogênio dos ácidos graxos para formação de radicais livres que posteriormente vão interagir com o oxigênio presente no ar, causando formação de peróxidos e hidroperóxidos. Além disso, como está descrito em [Varatharajan e Pushparani \(2018\)](#), os antioxidantes secundários atuam na decomposição dos hidroperóxidos, no reabastecimento do hidrogênio dos antioxidantes primários ou na eliminação do oxigênio, de íons metálicos ou de enzimas pró-oxidativas.

Nesse estudo não foram utilizados concentrações de PDA maiores que 1000 mg/kg e é importante ressaltar que para uso industrial o ideal é utilizar menores quantidades de oxidante para diminuir os custos com as formulações.

5 Conclusões

O óleo residual de fritura é uma matéria-prima de baixo custo e que pode ser utilizada para produzir biodiesel, transformando um resíduo potencialmente poluidor em uma biocombustível.

Para isso acontecer foi necessário realizar um pré tratamento no óleo e uma esterificação antes da transesterificação.

A composição de ésteres metílicos apresentou alto índice de ácido linoleico (C 18:2) e ácido oleico (C 18:1) comprovando grande teor de insaturações o que afeta diretamente as propriedades físico-químicas do biodiesel, incluindo a sua estabilidade oxidativa.

Com base na regulamentação vigente da ANP, nem todas as propriedades físico-químicas verificadas para o biodiesel puro estão de acordo com os limites estabelecidos com exceção da massa específica. E o índice de acidez somente se aproximou.

A estabilidade oxidativa do biodiesel puro apresentou-se bem inferior ao limite exigido, e após a adição do antioxidante PDA em suas formulações, somente com a de concentração 1000 mg/kg foi possível atingir o limite de 12 h.

A respeito dos parâmetros de estabilidade oxidativa, o biodiesel de óleo residual mostrou ser menos resistente do que vários outros biodiesel derivados de óleos vegetais, isso se deve ao fato das alterações físico-químicas que o óleo residual passa em seu processo de fritura.

Além disso, a atividade do PDA como antioxidante foi bastante efetiva visto que conseguiu aumentar o valor do ponto de inflexão da estabilidade oxidativa em 97,6% até mesmo em sua concentração mais baixa, contribuindo para aumentar o tempo de vida útil do biodiesel.

Referências

- ALVES, J. K. P. **Estudo do desempenho antioxidativo de um novo composto derivado do cardanol hidrogenado aplicado à gasolina automotiva**. 76 p. Tese (Dissertação) — Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2006.
- ANP. Ministério De Minas E Energia Agência Nacional Do Petróleo , Gás Natural E Biocombustíveis Gás Natural E Biocombustíveis. **Anuário estatístico Brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis**, 2020.
- CAMARGO, R. D. P. L. et al. Produção de Biodiesel Etílico de Óleos e Gorduras de Fritura Residuais Via Esterificação Ácida Seguida de Transesterificação Alcalina. **Journal of Social, Technological and Environmental Science**, v. 6, n. 3, p. 19–44, 2017. ISSN 22388869.
- CARDOSO, D. C. L. **Caracterização de óleo de peixe e potencial de produção de biodiesel**. Tese (Dissertação) — Universidade Estadual de Maringá, 2017.
- CASTRO, B. C. S. de. **Otimização das condições da reação de transesterificação e caracterização dos rejeitos dos óleos de fritura e de peixe para obtenção de Biodiesel**. 120 p. Tese (Dissertação) — Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2009.
- CHEN, Y. H. et al. Property modification of jatropha oil biodiesel by blending with other biodiesels or adding antioxidants. **Energy**, Elsevier Ltd, v. 36, n. 7, p. 4415–4421, 2011. ISSN 03605442. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2011.04.001>>.
- CORADINI, G. C. et al. Biodiesel x Sustentabilidade: Uma alternativa viável do aproveitamento do óleo residual de cozinha no Município de Santa Maria/ RS. **Revista Eletrônica Disciplinarum Scientia**, v. 9, p. 20, 2013.
- COUTINHO, F. M. et al. Resinas sulfônicas: síntese, caracterização e avaliação em reações de alquilação. **Polímeros**, v. 13, n. 3, p. 141–146, 2003. ISSN 0104-1428.
- DIAS, S. L. P. et al. **Química Analítica**. [S.l.: s.n.], 2016. 382 p.
- DIB, F. **Produção de biodiesel a partir de óleo residual reciclado e realização de testes comparativos com outros tipos de biodiesel e proporções de mistura em um moto-gerador**. Tese (Dissertação) — Universidade Estadual Paulista, 2010.
- FAUSTINO, C. **Caracterização Físico-Química Do Óleo Residual De Fritura Tratado Com Terra Clarificante Para Caroline Vieira Faustino Caracterização Físico-Química Do Oleo Residual De**. 30 p. Tese (Trabalho de Conclusão de Curso) — Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2015.
- FIGUEREDO, I. D. M. **Atividade Antioxidante de compostos fenólicos e aminado no biodiesel de babaçu: Avaliação por rancimat e calorimetria exploratória diferencial**. 63 p. Tese (Dissertação) — Universidade Federal do Ceará, 2019.
- FIGUEREDO, I. D. M. et al. Effects of Amine and Phenolic Based Antioxidants on the Stability of Babassu Biodiesel Using Rancimat and Differential Scanning Calorimetry

Techniques. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 59, n. 1, p. 18–24, 2020. ISSN 15205045.

GATO, F. S. **Avaliação de Antioxidantes Naturais e Sintéticos na Estabilidade Oxidativa de Biodiesel de Macaúba (Acrocomia Aculeata)**. 121 p. Tese (Dissertação) — Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2016. Disponível em: <<http://riut.utfpr.edu.br/jspui/handle/1/2927>>.

GEBREMARIAM, S. N.; MARCHETTI, J. M. Economics of biodiesel production: Review. **Energy Conversion and Management**, v. 168, n. April, p. 74–84, 2018. ISSN 01968904.

GUSMÃO, A. d. S. **Avaliação Das Concentrações Dos Ácidos E Ésteres Graxos Na Produção De Biodiesel De Óleo De Soja Por Transesterificação Alcalina**. 52 p. Tese (Monografia) — Universidade Federal Rural de Pernambuco, 2019.

JORGE, P. V. D. R. N. Comportamento de óleos vegetais em frituras descontínuas de produtos pré-fritos congelados. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 26, n. 1, p. 56–63, 2006.

JR, G. A. **Combustíveis Fósseis: usos e consequências**. 2021. Disponível em: <<https://www.geoambientaljr.com/post/combustiveis-fosseis-usos-e-consequencias>>.

KNOTHE, G. J. V. G. J. K. L. P. R. **Manual do Biodiesel**. 1º. ed. São Paulo: Blucher, 2006. 351 p. ISBN 978-85-212-0405-3.

LUIZ, T. et al. **Caracterização da resina sulfônica amberlyst 15 para a produção de biodiesel**. 2015.

MACHADO, P. M. A. **A Obtenção do produto 1, 2-diacetato a partir do biodiesel de soja via reação intermediária de epoxidção por meio de catálise heterogênea**. 1–54 p. Tese (Trabalho de Conclusão de Curso) — Universidade de Brasília, 2012.

OLIVEIRA, C. F. de. **Estudo da estabilidade oxidativa do biodiesel de soja com aditivos**. 104 p. Tese (Trabalho de Conclusão de Curso) — Universidade Federal do Ceará, 2019. Disponível em: <<http://tede.biblioteca.ufpb.br:8080/handle/tede/7042>>.

PARENTE, E. J. d. S. **BIODIESEL : Uma aventura tecnológica num País engraçado**. Fortaleza: TECBIO, 2003.

RAMIRO, C. A. F. **Produção e caracterização do Biodiesel: Estudo e Comportamento de Antioxidantes**. 52 f. p. Tese (Trabalho de Conclusão de Curso) — Universidade federal do Paraná, 2013.

RANGEL, N. V. et al. Effect of additives on the oxidative stability and corrosivity of biodiesel samples derived from babassu oil and residual frying oil: An experimental and theoretical assessment. **Fuel**, v. 289, n. August 2020, 2021. ISSN 00162361.

REDA, S. Y.; CARNEIRO, P. I. B. Óleos e Gorduras: Aplicações e Implicações. **Revista Analytica**, v. 27, p. 60–67, 2007.

REPÚBLICA, P. da. **LEI Nº 11.097, DE 13 DE JANEIRO DE 2005**. 2005. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_Ato2004-2006/2005/Lei/L11097.htm>.

RIBEIRO, T. C. **Síntese de Insumos Químicos a partir de Biodiesel Produzido pela Transesterificação de Gordura Animal**. 1–93 p. Tese (Dissertação) — Universidade Estadual de Campinas, 2010.

RIOS, Í. C. **Estudo da Influência Estrutural nas Propriedades Físico-Químicas em Moléculas de Biolubrificantes derivados dos Ácidos Graxos do Óleo da Mamona**. Tese (Dissertação) — Universidade Federal do Ceará, 2015.

ROVERE, B. O. **Pre Tratamento de óleos vegetais brutos e residual para produção de biodiesel via transesterificação alcalina**. Tese (Doutorado) — Universidade Federal do Paraná, 2020.

SABESP. **Reciclagem do óleo**. 2020. Disponível em: <<http://site.sabesp.com.br/site/interna/Default.aspx?secaoId=82>>.

SAMPAIO, M. **Produção de biodiesel por catálise heterogênea**. Tese (Dissertação) — Escola Superior de Tecnologia e de Gestão de Bragança, 2008. Disponível em: <<http://bibliotecadigital.ipb.pt/handle/10198/1928>>.

SANIBAL, E. A. A.; Mancini Filho, J. Alterações Físicas , Químicas e Nutricionais de Óleos Submetidos ao Processo de Fritura. **Food Ingr South Am**, v. 1, n. 3, p. 64 – 71, 2002. Disponível em: <[http://hygeia.fsp.usp.br/\\$\sim\\$seatorres/gradu/frituras.pdf](http://hygeia.fsp.usp.br/$\sim$seatorres/gradu/frituras.pdf)>.

SEBRAE. **Cartilha sobre Biodiesel**. Brasília, 2007. 65 p. Disponível em: <www.sebrae.com.br>.

SERQUEIRA, D. S. et al. Jo ur na l P re of. **Renewable Energy**, Elsevier Ltd, 2020. ISSN 0960-1481. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.10.097>>.

SIGMA, A. **Amberlyst 15**. 2020. Disponível em: <<https://www.sigmaaldrich.com/BR/pt>>.

SILVA, T. A. R. da. **Biodiesel De Óleo Residual : Produção através da transesterificação por metanolise e etanolise básica, caracterização físico-química e otimização das condições reacionais**. 133 p. Tese (Tese) — Universidade Federal de Uberlândia, 2011.

SINGH, D. et al. A review on feedstocks, production processes, and yield for different generations of biodiesel. **Fuel**, Elsevier, v. 262, n. July, p. 116553, 2020. ISSN 00162361. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116553>>.

TOLENTINO, N. M. d. C. **Processos químicos industriais: Matérias-primas, técnicas de produção e métodos de controle de corrosão**. 1º. ed. São Paulo: Erica, 2015. ISBN 978-85-365-2008-7.

UCHOA, A. F. J. **Síntese de biodiesel por transesterificação do óleo da amêndoa da castanha do caju utilizando catálise heterogênea**. 96 p. Tese (Tese) — Universidade Federal do Ceará, 2017.

VARATHARAJAN, K.; CHERALATHAN, M. Effect of aromatic amine antioxidants on NOx emissions from a soybean biodiesel powered di diesel engine. **Fuel Processing Technology**, Elsevier B.V., v. 106, n. x, p. 526–532, 2013. ISSN 03783820. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2012.09.023>>.

VARATHARAJAN, K.; PUSHPARANI, D. S. Screening of antioxidant additives for biodiesel fuels. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Elsevier Ltd, v. 82, n. July, p. 2017–2028, 2018. ISSN 18790690. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2017.07.020>>.

VIOMAR, A. **Estudo das Variáveis da Produção de Biodiesel**. 37–39 p. Tese (Dissertação) — Universidade Estadual do Centro-Oeste, Unicentro-PR, 2013.